# HANDWÖRTERBUCH DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE ...: SUPPLEMENT

Justus Freiherr von Liebig

Digitized by Google

GIFT

GIFT OF
Edmond O'Neill

SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII

EX LIBRIS

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

# Handwörterbuch

der

reinen und angewandten

# CHEMIE.

Digitized by Google

Mit Königlich Württembergischem allergnädigstem Privilegium.

Digitized by Google

# Handwörterbuch

der

reinen und angewandten

# CHEMIE.

In Verbindung mit mehren Gelehrten

herausgegeben

von

Dr. J. Liebig, Dr. J. C. Poggendorff und Dr. Fr. Wöhler.

Redigirt

von

Dr. Hermann Kolbe.

## Supplementband.

Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten.

Braunschweig,

Verlag, Druck und Papier von Friedrich Vieweg und Sohn.

1850.

Digitized by Google

QD 5
.H35
suppl.

GIFT
Edmond O'Neill

Digitized by Google

# Vorwort.

Als im Jahre 1836 die erste Lieferung dieses mit so grofsem Beifall aufgenommenen Handwörterbuchs der reinen und angewandten Chemie erschien, zweifelten die Herausgeber nicht, dass es einen raschen Fortgang nehmen würde, und glaubten seiner Vollendung in wenigen Jahren mit um so gröfserem Vertrauen entgegensehen zu dürfen, als ihnen die Mitwirkung vieler Gelehrten vom In- und Auslande zugesichert war. Bei der Ausführung dieses Planes stiefsen sie jedoch bald auf bedeutende, nicht vorhergesehene Hindernisse. Einerseits wurde ihre Zeit durch die mit ihrer amtlichen Stellung verbundenen sogenannten Berufsgeschäfte mehr und mehr in Anspruch genommen, so dass sie einen grofsen Theil der ursprünglich dem Handwörterbuch bestimmten Zeit diesem vorenthalten mussten, anderseits sahen sich Mehrere der Mitarbeiter, auf deren Mitwirkung gerechnet war, aus denselben und ähnlichen Gründen genöthigt, dem Werke theilweise oder ganz ihre Kräfte zu entziehen. — Diesen Widerwärtigkeiten möge vorzüglich die Schuld beigemessen werden, dass der erste Band erst im Jahre 1842, der zweite 1847 beendet worden ist.

Um so mehr gereicht es ihnen zur Freude, im gegenwärtigen Augenblicke den Besitzern dieses Werkes thatsächlich die Gewissheit in die Hand geben zu können, dass ihre Bemühungen, jene Hemmungen zu beseitigen, endlich erfolgreich gewesen sind. Sie glauben hierfür den sichersten Beweis darin zu erblicken, dass selbst die politischen Bewegungen des letzten Jahres, welche sonst überall auf wissenschaftliche Arbeiten störend einwirkten, in dem regelmäfsigen Fortgange des Werkes keine erhebliche Unterbrechung hervorgebracht haben. Der dritte Band, dessen erste Lieferung in der ersten Hälfte des letzten Jahres erschien, befindet sich vollendet in den Händen der Subscribenten und vom vierten Bande ist bereits wieder die erste Lieferung ausgegeben.

M167596

Digitized by Google

Die Herausgeber haben sich nicht getäuscht, wenn sie glaubten, die Ursachen der früheren häufigen Unterbrechungen dadurch am sichersten beseitigen zu können, dass sie die, einen nicht unbeträchtlichen Aufwand an Arbeit und Zeit erfordernden Redaktionsgeschäfte in Eines Hände niederlegten, welcher diesem Gegenstande ausschliefslich seine Thätigkeit zuwendete, und dass sie zugleich die Zahl der Mitarbeiter durch Gewinnung neuer Kräfte wieder vermehrten. Die Redaktion ist mit dem Schluss des zweiten Bandes vom Dr. H. Kolbe übernommen, welcher zur besseren Förderung des Unternehmens seinen Aufenthalt bleibend in Braunschweig selbst gewählt hat, und, nicht durch sonstige Berufsgeschäfte gebunden, ihm nach wie vor seine Kräfte widmen wird.

Um eine möglichst grofse Uebereinstimmung in der Bearbeitung der einzelnen Zweige der Chemie wie überhaupt der verwandten Gegenstände zu erreichen, ist eine Theilung der Arbeiten veranstaltet in der Weise, dass ein Jeder der Mitarbeiter bestimmte Kapitel übernimmt, und dann sämmtliche dahin gehörige Artikel zur Bearbeitung erhält. Diese Vertheilung hat gegenwärtig etwa in folgender Weise stattgefunden. Von Professor Th. Scheerer werden die ins Gebiet der Mineralchemie und Metallurgie gehörenden, von Professor Knapp die übrigen Artikel technisch-chemischen Inhalts bearbeitet. Professor Frerichs hat die physiologische Chemie, Apotheker Weppen die Pharmacie, die Professoren Buff und Kopp die physikalische Chemie übernommen. Aus dem weiten Gebiete der organischen Chemie hat Professor Varrentrapp vorzugsweise die Fette und ätherischen Oele, Professor Schnedermann die allgemeinen indifferenten Pflanzenstoffe, nebst den Farbstoffen und Beschreibung ihrer technischen Verwendung, Dr. Städeler die Pflanzensäuren und Harze zur Bearbeitung gewählt. In die übrigen Kapitel der organischen Chemie haben sich Dr. Strecker und Dr. Kolbe, wie Professor Schnedermann und Professor Varrentrapp in die der unorganischen Chemie entnommenen Artikel getheilt. Einzelne Gegenstände, wie Endosmose, Gährung, die Oxydationsproducte der Harnsäure u. a. haben sich die Herausgeber selbst vorbehalten. Auch wird Professor A. W. Hofmann seine fernere Theilnahme durch die Bearbeitung einzelner Kapitel aus dem Gebiete der organischen Chemie bethätigen, welche wie Anilin, Toluidin, Cuminsäure etc. in das Bereich seiner eignen Untersuchungen gehören.

Als auf jene Weise der regelmäfsige Fortgang dieses Werkes

Digitized by Google

gesichert war, stellte sich ein anderer sehr fühlbarer Mangel ein. In dem langen Zeitraum von mehr als zehn Jahren, welcher seit dem Erscheinen der ersten Hefte bis zur Beendigung des zweiten Bandes verflossen war, ist die Chemie und namentlich der organische Theil derselben mit einer Menge der wichtigsten Entdeckungen bereichert, von denen eine grofse Zahl gerade in den fertigen beiden ersten Bänden hätte Platz finden müssen, so dass diese dadurch lückenhaft geworden sind und keineswegs mehr den Anforderungen der Gegenwart entsprechen. Diese Lücken sind um so fühlbarer, als viele der fehlenden Artikel, wie die Amyl- und Allylverbindungen, die Oxydationsproducte der Harnsäure: Alloxan, Alloxansäure, Alloxantin etc., ferner Anilin mit seinen zahlreichen Abkömmlingen etc., gerade zu den wichtigsten Kapiteln der organischen Chemie gehören, der vielen Bereicherungen nicht zu gedenken, welche andere bereits abgehandelte Artikel, wie die organische Analyse, seitdem erfahren haben.

Um dem hierdurch entstandenen grofsen Bedürfniss abzuhelfen, haben sich die Herausgeber und der Verleger entschlossen, die Herausgabe eines Supplementes zu veranstalten. Dasselbe ist vorerst ausschliefslich zur Ergänzung der beiden ersten Bände bestimmt und wird etwa 3 Lieferungen von je 10 Bogen stark werden. Die beiden ersten Hefte werden die Nachträge zum Buchstaben A, das dritte zu dem Buchstaben B und dem zweiten Bande liefern, welcher verhältnissmäfsig nur weniger Zusätze bedarf, da er so viel später erschienen ist. Indem sie den Besitzern des Werkes hiermit die erste Lieferung dieses Supplementes übergeben, welcher noch in diesem Jahre die zweite folgen wird, hegen sie den lebhaften Wunsch, dass dasselbe eine eben so günstige Aufnahme wie die beiden ersten Bände finden, und das anfängliche grofse Interesse für das ganze Unternehmen auf's Neue beleben möge.

Die Herausgeber.

---

Einem vielfach geäufserten Wunsche zu genügen, möge hier noch eine kurze Darlegung des bei der Anordnung und Ausarbeitung der Artikel, namentlich derjenigen rein chemischen Inhalts, befolgten Planes Platz finden. Was zunächst die Ausarbeitung

der den chemischen Verbindungen gewidmeten Artikel überhaupt betrifft, so ist man bemüht gewesen, die darin zur Sprache kommenden Gegenstände in einer bestimmten Reihenfolge abzuhandeln; nämlich nach Anführung des Namens der Verbindung, wovon der Artikel handelt, zunächst die Synonyme möglichst vollständig aufzuzählen, dann mit wenigen Worten die chemische Natur derselben — ob Basis, Säure etc. — auszusprechen, und den Entdecker wie die Zeit der Entdeckung zu nennen, hierauf die Formel und Zusammensetzung zu geben und dann das Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften, chemisches Verhalten und Verwandlungen durch Einwirkung chemischer Agentien nach einander ausführlich abzuhandeln. Um jedoch bei der freien Bearbeitung nicht zu sehr durch einen streng systematischen Gang gebunden zu seyn, ist es unterlassen, die Rubriken: „Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften, chemisches Verhalten“ durch Vorsetzung dieser Namen scharf von einander zu sondern. Hierdurch wird zugleich die Auge und Ohr ermüdende aphoristische Kürze vermieden, mit welcher die Handbücher — durch Aneinanderreihung einer Menge Adjectiva ohne Verbalverbindung — die Eigenschaften der Körper aufzuzählen pflegen. Uebrigens ist bei derartigen Beschreibungen stets nach möglichster Kürze gestrebt. Dieselben lassen sich in kurze abgerundete Sätze bringen, ohne dass dadurch die Bearbeitung eine merklich gröfsere Ausdehnung erhält.

Je weniger es möglich ist, sämmtliche Synonyme ins Handwörterbuch aufzunehmen, desto nothwendiger ist es, dass ein Jeder von vorn herein wisse, an welcher Stelle er den Gegenstand, worüber er Auskunft wünscht, zu suchen habe. Es handele sich z. B. um Cyankalium. Ist man übereingekommen, die Haloidsalze unter dem Namen der betreffenden Metalle — als Metallchlorüre, -cyanüre etc. — abzuhandeln, so wird man natürlich nicht den Artikel Cyankalium, noch etwa blausaures Kali aufsuchen, sondern Kaliumcyanür nachschlagen. Hierdurch wird zugleich die Aufnahme der beiden Synonyme als besonderer Artikel und die Verweisung überflüssig; es genügt, sie hinter Kaliumcyanür als solche anzuführen.

In dieser Beziehung sind folgende Grundsätze festgehalten. Nach Beschreibung eines jeden Elementes folgt in einem besonderen Artikel eine ausführliche Angabe seiner qualitativen und quantitativen Bestimmung und der Trennung seiner Verbindungen von denen der anderen Elemente. Hierauf sind in gesonderten, in alphabetischer Ordnung folgenden Artikeln das Metalloxyd, -oxydhydrat, -oxydul,

-sesquioxyd, -suboxyd, -superoxyd, -säure, das -chlorür, -bromür, -jodür, -fluorür, -cyanür, -sulfocyanür, das -chlorid etc., -superchlorid etc., das -sulfuret, -sulfid, -sulfhydrat, -seleniet, -selenhydrat, -telluriet abgehandelt. — Von dieser Regel in den beiden ersten Bänden hier und da sich findende Abweichungen werden mit Hülfe des Supplements durch Aufnahme ausgelassener Artikel und durch Verweisungen (z. B. von dem im Supplement aufzuführenden Ammoniumcyanür auf das im Buchstaben C abgehandelte Cyanammonium) ausgeglichen. — Bei einigen Metallen, wie Eisen, Gold u. a., ist ihrer Gewinnung im Grofsen noch ein besonderer Artikel gewidmet. In einzelnen Fällen, wo die Sauerstoffverbindungen eines Elementes vorzugsweise Säuren sind, und wo diese der üblichen Nomenclatur gemäfs, wie die Jodsäure, Unterjodsäure, Ueberjodsäure, eigentlich an verschiedenen Stellen des Alphabets abzuhandeln seyn würden, während sie doch unter sich im genauesten Zusammenhange stehen, ist dem Bedürfniss, sie neben einander zu stellen, dadurch zu entsprechen gesucht, dass man sie unter eine Hauptrubrik (wie Jodsäuren) zusammenfasst und hier nebst ihren Salzen in der zweckmäfsigsten Reihenfolge nach einander abhandelt. Jede der einzelnen Säuren erhält eine in die Augen fallende Ueberschrift mit grofser gesperrter Schrift. In ähnlicher Weise werden die Chlorsäuren, die Mangansäuren u. a. zu vereinigen seyn. Eine Abweichung von dieser Regel dürfte beim Schwefel gerechtfertigt seyn, dessen beide wichtigste Sauerstoffverbindungen, die Schwefelsäure und schweflige Säure besondere Artikel in Anspruch nehmen, während man die übrigen Schwefelsäuren am zweckmäfsigsten unter die allgemeine Rubrik „Thionsäuren“ bringt. Das Obige findet ebenfalls auf die zusammengesetzten organischen Radikale und deren Verbindungen Anwendung.

Die Schwefelverbindungen basischer oder indifferenter Natur, z. B. die des Kaliums, sind in einem Artikel, jene unter Kaliumsulfuret, zusammen abgehandelt, die Sulfide dagegen als Metallsulfide, -persulfide aufgeführt.

Was die Salze und die salzartigen Verbindungen, die zusammengesetzten Aetherarten, betrifft, so folgen dieselben in der Regel in einem besondern Artikel unmittelbar der Säure oder überhaupt nach dem negativen Gliede: die schwefelsauren Salze nach der Schwefelsäure, die Kohlensulfidsalze nach Kohlensulfid, Kupfercyankalium nach Kupfercyanür, Kieselfluormetalle nach Kieselfluorid etc. Hiervon machen allein die, wie erwähnt, nach dem positiven Gliede

beschriebenen Haloidsalze und auch die Salze der stickstoffhaltigen organischen Basen eine Ausnahme, welche bei den Alkaloiden selbst aufgeführt werden. Aufserdem sind einer kurzen Charakteristik der Salze eines jeden Metalls oder dessen verschiedenen Oxydationsstufen noch besondere Artikel, wie „Bleisalze, Eisenoxydsalze", gewidmet.

Abweichend von dem in den beiden ersten Bänden befolgten Princip, die Verbindungen der Säuren mit Aethyloxyd neben den Salzen derselben in einem besonderen Artikel, z. B. Ameisenäther, Essigäther, zu beschreiben, sind diese sogenannten zusammengesetzten Aetherarten später, wie auch im Supplement, gemeinschaftlich mit den übrigen Salzen abgehandelt, z. B. ameisensaures Aethyloxyd, Amyloxyd, Methyloxyd, unter dem Art. Ameisensaure Salze (Supplement S. 149).

Bei der Bearbeitung der Artikel organisch-chemischen Inhalts ist im Allgemeinen der Grundsatz festgehalten, zusammengehörende Gegenstände in einem Artikel möglichst zusammenzustellen, ohne jedoch die von einem Handwörterbuch geforderte leichte Uebersichtlichkeit des Gegenstandes durch umfangreiche Monographien zu beeinträchtigen. In welcher Weise diese Aufgabe zu lösen gesucht ist, lässt sich am besten durch ein Beispiel erläutern. Das Indigblau bildet den Ausgangspunkt für gewiss mehr als hundert verschiedene, bestimmt charakterisirte, chemische Verbindungen von grofser theils theoretischer, theils praktischer Wichtigkeit. Ihre Beschreibung würde geringen Werth besitzen, wollte man, einer streng alphabetischen Ordnung Folge gebend, das Chlorisatin vom Isatin, die Phönicinschwefelsäure von der Indigblauschwefelsäure, das Hydrindin vom Indin etc. trennen und unter verschiedenen Buchstaben einzeln abhandeln. Eben so wenig würde offenbar den Zwecken des Handwörterbuchs dadurch entsprochen werden, dass man, um jenen Fehler zu vermeiden, sämmtliche Abkömmlinge des Indigblau in einem Artikel zusammenstellt. Es sind daher in dem Artikel Indigblau unter der Rubrik „Verwandlungen desselben" die Metamorphosen desselben durch Einwirkung von Kali, Chlor, Säuren u. s. w. kurz angeführt, und von da auf folgende Hauptartikel verwiesen, unter welche die ganze Masse der Zersetzungsproducte classenweise vertheilt ist: Indigo-Schwefelsäuren, Indigweifs, Indin, Isatin, Itatinamide, Isatinsäuren, Isatyd, (s. Bd. IV. erste Lieferung), ferner Anilin, Anthranilsäure (Supplement) und wenige andere. Das Auffinden der einzelnen in jenen Artikeln zusammengestellten

Verbindungen ist durch möglichst vollständige Aufnahme aller Synonyme und Verweisungen — so von Imasatin, Amasatin auf Isatinamide, von Hydrindin auf Indin, von Sulfésatyd auf Isatyd etc. — erleichtert. Uebrigens müssen auch diese Verweisungen ihre Gränze haben. Namentlich von den zahllosen Chlor- (Brom- etc.) haltigen Substitutionsproducten, deren Namen wie Chloranilin, Chlorisatin etc. gebildet sind, kann es nicht gefordert werden, dass man sie alle unter den betreffenden Buchstaben als Chlor-, Brom-, Jod-, Nitro-Verbindungen aufzählt und verweist. Es genügt, ein- für allemal festzustellen, dass Chlor-, Brom-, Nitroanilin unter Anilin, Chlorbenzoesäure unter Benzoesäure etc. aufzusuchen sind. Auf gleiche Weise finden sich die sogenannten gechlorten Aetherarten in der Regel unter derjenigen Verbindung, woraus sie entstanden, der Perchlorameisenäther unter „ameisensaures Aethyloxyd", das gechlorte essigsaure Methyloxyd unter „essigsaures Methyloxyd" (im Supplement) beschrieben.

Die gegenwärtig mehr und mehr sich bestätigende Ansicht, dass die sogenannten gechlorten einfachen Aether, die Substitutionsproducte des Aethyloxyds und Chloräthyls, nicht mehr die Constitution der Verbindungen besitzen, aus denen sie entstanden sind, dass sie vielmehr, nebst den sehr interessanten Zersetzungsproducten des sogenannten Perchloräthers, der Acetylreihe angehören, rief bei Ausarbeitung der die Acetylverbindungen umfassenden Artikel das Bedürfniss hervor, nicht nur den sogenannten Chloräther, sondern auch den Perchloräther, Chloraldehyd, Chloracetamid, Chlorexethose etc. sämmtlich als Acetylverbindungen abzuhandeln. Es ist dabei an der Hypothese festgehalten, dass das Acetyl ein gepaartes Radikal sey, in dessen Paarling, dem Methyl, Substitutionen des Wasserstoffs gegen Chlor Aequivalent gegen Aequivalent statthaben können, und dass dadurch secundäre Radikale entstehen, deren Verbindungen sich zum gröfsten Theil in die des primären Radikals zurückführen lassen. Die letztgenannten Körper, nebst der Chloressigsäure, sind von diesem Gesichtspunkte aus in dem Artikel „Acetyl, secundäre Radikale, und deren Verbindungen" als Verbindungen des Trichloracetyls beschrieben. Uebrigens finden sich dieselben zum Theil noch einmal in den Artikeln Aethyloxyd und Aethylchlorür aufgeführt.

Was das im Handwörterbuche befolgte Nomenclaturprincip betrifft, so sind die von Berzelius gegebenen Namen nicht immer zur Anwendung gebracht. Bei der Zusammenstellung der Iridium-

verbindungen hat die Redaktion die Namen Iridiumsesquioxyd, -sesquichlorid in Iridiumtrioxyd, -trichlorid, und dem gemäfs Iridiumsesquioxydul in Iridiumsesquioxyd umändern zu dürfen geglaubt, da die Bezeichnung Iridiumsesquioxyd für eine Verbindung von 1 Atom des Radikals mit 3 At. Sauerstoff offenbar ein Missbrauch des Namens ist, welcher sehr leicht vermieden werden kann. Ferner schien es angemessen, statt der von Berzelius in der fünften Auflage seines Lehrbuchs gewählten Namen: Brenzölsäure, Sitinsäure, Acronsäure, die ältern, einmal eingebürgerten: Fettsäure, Oenanthsäure, Acrylsäure etc. beizubehalten. Der unstreitig bessere, kürzere Name, Rhodan für Schwefelcyan, ist der Consequenz wegen ebenfalls nicht eingeführt, da einmal die Verbindungen der Metalle mit dem Schwefelcyan in den beiden ersten Bänden immer als Sulfocyanüre abgehandelt sind. Endlich ist die Berzelius'sche Nomenclatur noch in allen den Fällen verlassen, wo dieselbe theoretische Ansichten ausdrückt, welche noch wenig Eingang gefunden haben, z. B. die Bezeichnung Oxal- Aci- Quinquechlorid für das gechlorte Aethyloxyd oder Indénoxydul-chlorige Säure für Chlorisatin u. s. w. Es würde zu weit führen, hier näher auf Einzelheiten einzugehen und kleinere Abweichungen von der gewöhnlichen Auffassung und Behandlung des Gegenstandes zu motiviren. Der Zweck der obigen Bemerkungen ist erreicht, wenn sie den Leser mit dem der Einrichtung des Handwörterbuchs zum Grunde liegenden Plane vertraut machen, und ihm die Benutzung desselben erleichtern.

Die im Supplement mit einem Stern bezeichneten Artikel sind bereits früher in den ersten Bänden vorgekommen.

Die Redaktion.

---

Digitized by Google

UNIV. OF CALIFORNIA

# A.

**Abietin.** Caillot bezeichnet mit diesem Namen eine krystallinische Substanz, welche aus der harzigen Masse, die bei der Destillation des Strafsburger und Canadischen Terpentins mit Wasser zurückbleibt, durch absoluten Alkohol ausgezogen wird, und sich bei freiwilliger Verdunstung des Alkohols in Krystallen von der Form verlängerter, rektangulärer Pyramiden absetzt. Mit dem Abietin zieht der Alkohol noch ein saures Harz aus, welches Caillot Abietinsäure nennt. Wird die alkoholische Lösung zur Trockne verdunstet, die zurückbleibende Harzmasse mit der doppelten Gewichtsmenge einer Lösung von kohlensaurem Kali gekocht, darauf die alkalische Lauge abgegossen und der Rückstand, welcher aus einem Gemenge von Abietin und abietinsaurem Kali besteht, mit der 30fachen Gewichtsmenge Wasser übergossen, so scheidet sich jenes krystallinisch ab, während das abietinsaure Kali in Wasser aufgelöst bleibt.

Das Abietin ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, besonders in kochendem, ferner in Aether, Steinöl und concentrirter Essigsäure, und scheidet sich beim Verdunsten dieser Lösungsmittel krystallinisch aus. Es schmilzt in der Wärme zu einem farblosen klaren Liquidum von der Consistenz eines fetten Oeles und erstarrt beim Erkalten zu einer weifsen undurchsichtigen krystallinischen Masse. — Kalilauge ist ohne Einwirkung darauf. *H. K.*

**Abietinsäure** s. Abietin und Pinusharz.

**Acajou-Gummi.** Verschiedene Substanzen werden mit diesem Namen bezeichnet.

Aus dem Stamme von *Anacardium occidentale L.* dem Caschunuss- oder Westindischen Elephantenlausbaum fliefst eine gummöse Materie, die in gelben, unregelmäfsigen, mit Rissen und Blasen versehenen, gegen das Licht gehalten oft irisirenden Stücken in den Handel kommt. Es klebt beim Kauen stark an die Zähne, löst sich sehr schwer in Wasser. Die Lösung wird weder durch Borax noch durch schwefelsaures Eisenoxyd gefällt. Es besteht aus einem Gemenge von gewöhnlichem Gummi und Bassorin, nach H. Trommsdorf.

Ferner wird das aus dem Mahagoni- oder Acajoubaum ausfliessende Gummi, welcher unserm Kirschgummi überaus ähnlich ist, mit demselben Namen belegt und endlich nennt Vieira de Mattos eine in den Elephantenlausnüssen enthaltene Substanz *Gomme d'acajou.* *V.*

Acajouharz befindet sich in den Früchten des *Anacardium occidentale*, den westindischen Elephantenlausnüssen, die im Inneren einen den Mandeln ähnlich schmeckenden Kern enthalten, deren Pericarpium aber von zwei, etwa eine Linie von einander abstehenden Lamellen gebildet wird, zwischen denen sich das Harz eingeschlossen befindet, welches, auf die Haut gebracht, Entzündung und Blasenbildung veranlasst. Es ist von balsamartiger Consistenz, rothbraun, fast geruchlos und beträgt ohngefähr $^1/_3$ vom Gewicht der Schaalen der Nüsse. Man zieht die Schaalen mit Aether aus, destillirt denselben ab, wäscht den Rückstand mit Wasser gut ab, um eine geringe Menge beigemengter Gerbsäure zu entfernen und erhält so einen, bei gewöhnlicher Temperatur dickölig flüssigen, in Aether und Alkohol sehr leicht löslichen, Lackmus stark röthenden Balsam. Bei der Destillation mit Wasser geht kein flüchtiges Product über, verdünnte Säuren nehmen etwas Ammoniak daraus weg, ohne seine blasenziehenden Eigenschaften zu vermindern. Bei langsamer Verdampfung der ätherischen oder alkoholischen Lösung in der Kälte erstarrt der Rückstand zu einem Gewebe von weifsen Krystallen, die von einer röthlichen Flüssigkeit umgeben sind, besonders leicht wenn man nur wenige Tropfen der Lösung auf einem Uhrglase der Verdampfung überlässt. Die Krystalle sind eine den fetten Säuren nahestehende Substanz, Anacardsäure (s. d. Supplement) genannt, welche den gröfsten Theil des Balsams ausmacht. Seine Flüssigkeit erhält er durch den öligen Körper, dem auch das Harz den scharfen Geschmack und die blasenziehenden Eigenschaften verdankt und der Cardol (s. d. Supplement) genannt ist. Die rothe Farbe rührt von Ammoniakverbindungen der freiwilligen Zersetzungsproducte des Cardols her, die sich um so reichlicher bilden, je älter und schlechter ausgebildet die Früchte sind. Der Ammoniakgehalt scheint von einem sehr stickstoffreichen, pulvrigen, in Wasser theilweise mit schleimiger Beschaffenheit löslichen, neben dem Harz in den Fruchthüllen enthaltenen Stoffe herzurühren. Alle diese Angaben sind einer Arbeit Städeler's [1]) entnommen. Die ältereren Arbeiten von Cadet, welcher sich zuerst, und von Vieira de Mattos, welcher sich ausführlich damit beschäftigt hat, stimmen theils damit überein, zum gröfsten Theil entbehren sie aber der wissenschaftlichen Genauigkeit und des inneren Zusammenhanges. Auch hat Städeler die pathologischen Versuche seiner Vorgänger wiederholt und bestätigt.

Aufser der hier beschriebenen Substanz wird noch das aus dem Stamm von *Cedrela odorata L.* (s. Acajouholz) ausfliessende gelbliche, wohlriechende, nicht näher untersuchte Harz mit dem Namen Resina acajou bezeichnet. *V.*

Acajouholz, Amarant- oder Mahagoniholz. Der Mahagonibaum, *Swietenia Mahagoni L.*, wächst in Südamerika und Westindien; das Holz ist sehr dicht, von der bekannten schön braunen Farbe, häufig mit schönen helleren und dunkleren Adern und Flecken durchzogen. Es hat weder auffallenden Geruch noch Geschmack, wird nie von Würmern angegriffen. Die Rinde war früher als Ersatz für Chinarinde empfohlen und officiell. Der Baum schwitzt ein unserm Kirschbaum-Gummi ähnliches Gummi aus, welches auch Acajougummi genannt wird.

Nicht alles Mahagoni genannte Holz stammt jedoch von dem eben

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 68, S. 137 ff.

genannten Baume. Das Providenzia Mahagoni oder Bastard oder sogenanntes Zuckerkistenholz scheint von anderen Baumarten herzurühren, und das Madeira-Mahagoni auch Calicedra oder Cedro genannte Holz stammt von *Cedrela odorata L.*, einem auch in Südamerika wachsenden Baume aus dem ein wohlriechendes Harz ausfliefst und an dem sich häufig gallāpfelartige Auswüchse (*Cedar Apple or Knot*) finden, die man als Wurmmittel empfohlen hat. *V.*

Acaroidharz von Botany Bay, auch gelbes Gummi genannt, fliefst aus der Rinde von *Xantorhoea hastilis*, eines der Familie des *Liliaceae* angehörenden Baumes, welcher in Neuholland wächst; es soll von den dortigen Einwohnern als Mittel gegen Diarrhoe gebraucht werden.

Das Harz [1]) ist ziemlich hart, aber sehr spröde und kommt daher im Handel meistens als gröbliches Pulver, und nur zuweilen in gröfseren Stücken vor. Es besitzt eine dunkelgelbe Farbe mit einem Stich ins Rothe, ähnlich dem Gummigutt. Gepulvert erscheint es grünlichgelb. Es hat einen angenehmen balsamischen Geruch, schmeckt adstringirend und aromatisch; beim Kauen wird es weder gelöst, noch hängt es sich an die Zähne. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether mit braungelber Farbe leicht löslich, und wird aus der alkoholischen Flüssigkeit durch Wasser gefällt. Beim freiwilligen Verdunsten derselben bleibt eine firnissartige Masse zurück. In kaustischen Alkalien löst sich das Harz mit braungelber Farbe auf, und scheidet sich durch Neutralisation mit Salzsäure sehr verändert als dunkele brüchige Masse wieder aus. Die davon abgegossene Flüssigkeit enthält Zimmtsäure mit ein wenig Benzoesäure gemengt, welche sich in röthlichen Krystallblättchen abscheiden, wenn man jene durch Abdampfen concentrirt. Es bedarf wiederholter Behandlung des Harzes mit Alkali, um diese Säuren vollständig auszuziehen. Von dem sie begleitenden rothen Farbstoff lassen sich die Krystalle am besten durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser befreien, wobei derselbe zum gröfsten Theile gelöst bleibt.

Das Acaroidharz schmilzt beim gelinden Erwärmen unter Verbreitung eines angenehmen Geruchs nach Tolubalsam, und brennt mit stark rufsender Flamme. Mäfsig starke Salpetersäure greift es schon in der Kälte unter Entwickelung von salpetrigsauren Dämpfen heftig an, und löst es, wenn sie in hinreichender Menge vorhanden war, mit anfangs dunkelrother Farbe vollständig auf, die nachher besonders beim Kochen in gelb übergeht. Es wird dabei zum gröfsten Theil in Picrinsalpetersäure verwandelt, welche nach dem Verdampfen der freien Salpetersäure im Wasserbade, mit etwas Oxalsäure und Nitrobenzoesäure gemengt als eine gelbe Krystallmasse zurückbleibt. Stenhouse empfiehlt dieses Harz als die ergiebigste Quelle für die Gewinnung der Picrinsalpetersäure.

Bei der trocknen Destillation des Harzes in eisernen oder kupfernen Retorten geht ein schweres saures und eine geringe Menge neutrales Oel über, welches leichter als Wasser ist. Ersteres besitzt den Geruch und Geschmack des Kreosots, ist in Kalilauge löslich und besteht aufser einer geringen Menge beigemengter Benzoesäure und Zimmtsäure aus Phenyloxydhydrat; letzteres, durch Destillation über Kali von dem Phenyloxydhydrat getrennt, geht mit Wasser in die Vorlage über und ist wahrscheinlich ein Gemenge von Benzol und Cinnamol. *H. K.*

---

[1]) Stenhouse, Annalen der Chemie Bd. 57, S. 84.

Acechlorplatin, Acechlorplatinammoniak s. Chloraceplatin, Bd. II. S. 176.

Acephossäure, Acephosgensäure, s. Phosphacetsäure.

Aceplatinoxydul s. Chloraceplatin Bd. II. S. 177.

Acetal. Eine neuere Untersuchung von Stass hat ergeben, dass das Bd. II, S. 90 beschriebene Acetal keine einfache chemische Verbindung, sondern ein Gemenge von zwei verschiedenen Substanzen ist, deren eine durch Kalilauge in essigsaures Kali und Alkohol zerlegt wird. Stass hat gezeigt, dass das nach dem früheren Verfahren dargestellte Acetal, d. h. das bei 95° überdestillirte Product, wenn man es für sich von Neuem destillirt, schon bei 88° anfängt zu sieden, und dass bei fortschreitender Destillation der Siedepunkt zuletzt bis auf 108° steigt. Wenn man den bei 88° zuerst übergegangenen Theil des Destillats mit concentrirter wässriger Kalilauge bei Ausschluss der Luft digerirt, so ist nach einigen Stunden gegen die Hälfte seines Volumens verschwunden, und die alkalische Lösung enthält essigsaures Kali. Dagegen wird die bei circa 104° überdestillirte Portion von Kalilauge fast nicht im mindesten angegriffen, vorausgesetzt dass dabei die Luft keinen Zutritt findet. Diese bei 105° constant siedende Substanz hält Stass für das wahre Acetal. Seiner Zusammensetzung entspricht die Formel $C_{12}H_{14}O_4$.

Zusammensetzung (Stass):

| | | | |
|---|---|---|---|
| 12 Aeq. | Kohlenstoff . . . . | 900,0 . . | 61,0 |
| 14 „ | Wasserstoff . . . | 175,0 . . | 11,9 |
| 4 „ | Sauerstoff . . . . | 400,0 . . | 27,1 |
| | | 1475,0 | 100,0 |

Es ist ein farbloses ätherartiges Liquidum, viel weniger beweglich als Aether, besitzt einen eigenthümlichen angenehmen Geruch und frischen Geschmack mit einem Nachgeschmack nach Haselnüssen. Specifisches Gewicht = 0,821 bei 22°; Siedepunkt: 104° bis 106°; Dampfdichte = 4,141. Aether und Alkohol lösen es in allen Verhältnissen; aus der alkoholischen Lösung wird es von Chlorcalcium nur nach Zusatz von Wasser abgeschieden. Es bedarf bei 25° sein achtzehnfaches Volumen Wasser zur völligen Auflösung, und seine Löslichkeit vermindert sich in dem Grade, als die Temperatur des Wassers erhöht wird.

In feuchter Luft bleibt es unverändert. Mit Platinschwarz bei hinlänglichem Luftzutritt in Berührung wird es sehr rasch zuerst zu Aldehyd oxydirt und darauf in concentrirte Essigsäure verwandelt. Dieselbe Zersetzung bewirken auch die meisten anderen der gewöhnlichen Oxydationsmittel. — Wässrige Kalilauge ist bei Ausschluss der Luft ohne Einfluss auf dasselbe, eben so wenig wirken Kalihydrat oder Kalikalk, auch nicht beim Erwärmen, darauf ein. Mit einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bis zum Kochen erhitzt, verändert es sich nicht. Es wird von Schwefelsäure gelöst, und darauf unter Schwärzung zerstört. Die Producte der Einwirkung des Chlors, welches ihm Wasserstoff entzieht, sind nicht weiter studirt.

[1]) Annal. de Chim. et de Phys., 3ième Sér., T. 19, p. 146.

Es ist schwer, von der rationellen Zusammensetzung des Acetals eine Vorstellung zu gewinnen, welche seinen chemischen Eigenschaften vollkommen entspricht. Man könnte es als eine Verbindung von 2 Aeq. Aethyloxyd mit 1 Aeq. Aldehyd = $2\,(C_4H_5O) + HO\,.\,(C_2H_3)\hat{}C_2O$, oder vielleicht richtiger als eine Doppelverbindung von unteracetyligsaurem Aethyloxyd mit Alkohol ansehen = $C_4H_5O.\,(C_2H_3)\hat{}C_2O + C_4H_5O.HO$, aber diese Betrachtungsweise steht nicht im Einklange mit dem indifferenten Verhalten des Acetals gegen Kalilauge und salpetersaures Silberoxyd, da man erwarten sollte, dass die unteracetylige Säure durch Kali aus jenem Aether abgeschieden, und durch ammoniakalische Silberlösung oxydirt würde. Es muss dahin gestellt bleiben, in wie weit dieser Einwurf ein begründeter ist, und ob jenen Thatsachen das Recht der Entscheidung zusteht; nehmen wir doch, um eine ähnliche Erfahrung daneben zu stellen, im Cyanaethyl Cyan als negatives Glied mit dem Aethyl verbunden an, obschon seine Auflösung in Wasser oder Alkohol weder durch salpetersaures Silber gefällt wird, noch mit Eisensalzen Berlinerblau erzeugt.

Zur Darstellung des Acetals eignet sich, nach Stass, folgendes Verfahren: Mit Salzsäure ausgezogene und darauf ausgeglühte Bimsteinstückchen werden, mit absolutem Alkohol befeuchtet, auf dem Boden eines kurz- und weithalsigen Glasballons von circa 50 Litres Inhalt ausgebreitet, und darüber so viele flache, mit einer dünnen Schicht Platinschwarz bedeckte Glasschaalen aufgestellt, als der Ballon zu fassen vermag. Dieser wird darauf mit einer gut schliefsenden Glasplatte bedekt, und einer Temperatur von mindestens 20°C. so lange ausgesetzt, bis der Alkohol fast ganz in Essigsäure umgewandelt ist. Man gieſst alsdann auf den Boden des Gefäſses 1 bis 2 Litres 60procentigen Alkohol (doch darf der Bimstein nicht ganz davon bedeckt werden), bedeckt aufs Neue und überlässt das Ganze 3 Wochen lang derselben Temperatur, während dem man von Zeit zu Zeit den Zutritt der Luft gestattet. Die Flüssigkeit, welche nach dieser Zeit die Consistenz der Schwefelsäure erlangt hat, wird abgehoben und durch eine gleiche Quantität 60procentigen Alkohol ersetzt. Nachdem man sich auf diese Weise einige Litres der sehr sauren Flüssigkeit verschafft hat, wird sie mit kohlensaurem Kali neutralisirt, darauf mit trocknem Chlorcalcium gesättigt und der Destillation unterworfen, bis etwa $^1/_4$ von ihrem Volumen übergegangen ist, welches in einer mit Kältemischung umgebenen Vorlage aufgefangen wird. Stücke von geschmolzenem Chlorcalcium scheiden aus dem Destillat augenblicklich eine beträchtliche Menge eines sehr flüchtigen ätherartigen Liquidums von erstickendem Geruch, welches Aldehyd, Essigäther, Alkohol und Acetal enthält. Nachdem es mit einer Pipette abgehoben, kann man durch behutsames Hinzufügen von Wasser zu der rückständigen concentrirten Salzlösung daraus eine neue Portion davon abscheiden, welche man mit der ersteren vereinigt.

Um aus jenem Gemisch das Acetal abzuscheiden, wird es so lange mit gepulvertem Chlorcalcium versetzt, als dieses noch darin zerfliefst. Die darüberstehende Flüssigkeit wird decantirt, und aus einem Wasserbad bei einer den Siedepunkt derselben nie ganz erreichenden Temperatur vorsichtig destillirt, bis das Destillat eine ammoniakalische Lösung von salpetersauren Silberoxyd nicht mehr reducirt. Der aldehydfreie Rückstand wird darauf zur Zerstörung des Essigäthers in einem verschliefsbaren Gefäſse mit einem grofsen Ueberschuss einer concentrirten wässrigen

Kalilauge versetzt und unter häufigem Umschütteln einige Tage damit in Berührung gelassen. Die decantirte Flüssigkeit lässt sich endlich durch ein- bis zweimaliges Schütteln mit ihrem gleichen Volumen Wasser und durch Behandeln mit frisch geschmolzenem Chlorcalcium vom Alkohol befreien, worauf man sie aus einer kleinen Retorte, auf deren Boden sich ein Stück Platindraht oder Quecksilber befindet, destillirt. Der Siedepunkt der so gereinigten Verbindung liegt zwischen 104° und 106°.

Nach Stass wird das Acetal ebenfalls in nicht unbeträchtlicher Menge erhalten, wenn man durch 80procentigen Alkohol bei einer Temperatur von 10° bis 15° so lange Chlorgas leitet, bis eine Probe davon durch Wasser getrübt wird, ein Zeichen, dass Substitutionsproducte sich zu bilden beginnen. Dies stark sauer gewordene Liquidum wird darauf destillirt, bis etwa ein Viertheil desselben übergegangen ist, das Destillat mit Kreide neutralisirt und nochmals rectificirt, wobei man wiederum nur das erste Viertel auffängt. Aus diesem Producte scheidet Chlorcalcium rohes Acetal aus, welches wie bei der obigen Darstellung mit Aldehyd, Essigäther und Alkohol gemengt ist, und davon auf die beschriebene Weise getrennt werden muss. *H. K.*

## Acetamid s. Acetylbioxydamid.

## Acetometer s. Essigfabrikation. Bd. II. S. 1011. ff.

## Aceton s. Essiggeist. Bd. II. S. 1018.

**Acetonitril** ist die flüchtige ätherartige Verbindung genannt, welche durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf krystallisirtes essigsaures Ammoniak entsteht. Sie ist mit Methylcyanür (s. d.) identisch. *H. K.*

**Acetyl**, hypothetisches Radikal der Essigsäure und der übrigen Acetylverbindungen. Empirische Formel $C_4H_3$. Zeichen Ac. Atomgewicht 337,5. Hypothetisches specifisches Gewicht seines Dampfes = 1,865.

| | | |
|---|---|---|
| 2 Vol. | Kohlendampf | 1,658 |
| 3 „ | Wasserstoff | 0,207 |
| 1 Vol. | Acetyl | 1,865. |

Neuere Untersuchungen haben es wahrscheinlich gemacht, dass das Acetyl ein gepaartes Radikal ist, welches Methyl als Paarling von zwei Aeq. Kohlenstoff enthält. Seine rationelle Zusammensetzung würde demnach die Formel: $(C_2H_3)\hat{}C_2$ ausdrücken. Diese Ansicht stützt tsich hauptsächlich auf die merkwürdigen Substitutionserscheinungen, welche innerhalb des Radikals vor sich gehen, indem der Wasserstoff Aequivalent für Aequivalent durch Chlor vertreten werden kann, ohne dass der das Radikal constituirende Atomcomplex dadurch aufgelöst wird, ferner auf die Analogie der Acetylsäure mit der Methyldithionsäure, worin wir ebenfalls ein denselben Paarling enthaltendes gepaartes Radikal $(C_2H_3)\hat{}S_2$ annehmen, und mit der Kakodylsäure, deren Radikal aus 1 Aeq. Arsenik und 2 Aeq. Methyl als dessen Paarling besteht: $(C_2H_3)_2\hat{}As$. Jene Hypothese findet eine weitere Bestätigung darin, dass sich das Methyl aus der Acetylsäure und wahrscheinlich auch noch aus den übrigen Acetylverbindungen direct abscheiden lässt und endlich durch die Umwandlung des Cyanmethyls in Essigsäure, welche letztere namentlich nicht zu erklären seyn würde, wenn wir nicht

Methyl im Acetylradikal präexistirend annehmen. (s. Gepaarte Verbindungen, Bd. III. S. 442.

Von den Verbindungen des Acetyls sind bis jetzt folgende bekannt:

Acetyl . . . . . $(C_2H_3)\hat{}C_2$

Unteracetylige Säure. HO . $(C_2H_3)\hat{}C_2O$ — Aldehyd

Acetylige Säure . . . HO . $(C_2H_3)\hat{}C_2O_2$

Acetylsäure . . . . . HO . $(C_2H_3)\hat{}C_2O_3$ — Essigsäure

Acetylchlorid . . . . . $(C_2H_3)\hat{}C_2Cl_3$ — *éther hydrochlorique bichloruré*

Acetylbioxydamid . . . . . $(C_2H_3)\hat{}C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\Ad\end{matrix}\right.$ — Acetamid

Acetyloxybichlorid . . . . . $(C_2H_3)\hat{}C_2\left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.$ — *éther chloruré*

Acetyloxybisulfid . . . . . $(C_2H_3)\hat{}C_2\left\{\begin{matrix}O\\S_2\end{matrix}\right.$ — *éther sulfuré*

Acetyloxysulfochlorid . . . . $(C_2H_3)\hat{}C_2\left\{\begin{matrix}O\\S\\Cl\end{matrix}\right.$ — *éther chlorosulfuré*

Dadurch, dass in dem Paarlinge des Acetyls Substitutionen des Wasserstoffs durch andere Elemente, namentlich durch Chlor stattfinden, entstehen neue secundäre Radikale, welche offenbar noch die Constitution des Acetyls besitzen, da sich nicht nur sehr ähnliche Verbindungen erzeugen, sondern da diese Verbindungen sich auch direct wieder in die des primären Radikals zurückführen lassen. Es lässt sich mit Bestimmtheit die Existenz folgender drei secundärer Radikale annehmen:

Monochloracetyl . . . . . $(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.)\hat{}C_2$

Bichloracetyl . . . . . $(C_2\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right.)\hat{}C_2$

Trichloracetyl . . . . . $(C_2Cl_3)\hat{}C_2$

von denen besonders die Verbindungen des Trichloracetyls am genauesten untersucht sind (s. unten Acetyl, secundäre Radikale und deren Verbindungen.) *H. K.*

## Acetyl-Aci-Bichlorid, (Berz.) s. Trichloracetyloxybichlorid. S. 17.

## Acetyl-Biaci-Chlorid, (Berz.) s. Trichloracetylbioxychlorid. S. 14.

## Acetyl-Biaci-Chlorid mit Formyl-Biaci-Chlorid (Berz.) s. Ameisensaures Aethyloxyd, Verwandlungen durch Chlor (Supplement).

## Acetylbioxydamid — Acetamid — von Dumas, Leblanc und Malaguti dargestellt.

Formel: $(C_2H_3)\hat{}C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\Ad.\end{matrix}\right.$

Essigäther, mit flüssigem Ammoniak behandelt, verwandelt sich nach längerer Zeit in einen festen, weifsen, krystallinischen Körper von der obigen Zusammensetzung. Derselbe besitzt einen erfrischenden, schwach süfslichen Geschmack, schmitzt bei 78° und siedet bei 221°. Er kann als

wasserfreie Essigsäure betrachtet werden, worin 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Amid vertreten ist und steht demnach zur Essigsäure in der nämlichen Beziehung, wie das Oxamid zur Oxalsäure.

Durch Kochen mit Kalilauge zersetzt sich das Acetamid nach Analogie des Oxamids in Essigsäure und Ammoniak. Mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt geht es unter Wasserentziehung in das Acetonitril (Methylcyanür, s. d.) über. *H. K.*

Acetylbromid s. Bromacetyl, Bd. I. S. 961. Ueber seine chemische Constitution s. den Art. Kohlenwasserstoff.

Acetylchlorid I. Paraacetylsuperchlorid (Berzelius), *éther hydrochlorique bichloruré* (Regnault.) — Von Regnault entdeckt.

Rationelle Formel: $(C_2H_3)\ddot{C}_2Cl_3$.

Das Acetylchlorid ist das zweite Glied in der Reihe der Zersetzungsproducte des Chloräthyls durch Chlor. Es wird erhalten, wenn man das einfachgechlorte Chloräthyl (s. Chloraldehyd, Bd. II. S. 187 und Aethylchlorür, Verwandlungen durch Chlor, Supplement) unter einer Wasserschicht mit Chlor sättigt und darauf an einem hellen Orte dem zerstreuten Lichte oder auch den Sonnenstrahlen selbst aussetzt. Dabei verschwindet nach und nach die Farbe des in der Flüssigkeit gelösten Chlors, indem eine reichliche Menge Salzsäure gebildet wird, welche im Wasser gelöst bleibt. Bei Anwendung von etwa 600 Grammen Chloraldehyd ist nach zwei Tagen die Zersetzung beendigt. Die Flüssigkeit wird darauf destillirt. Die erste Hälfte des fractionirten Destillats kann auf gleiche Weise noch einmal mit Chlor behandelt, und das Product alsdann der andern Hälfte hinzugefügt werden. Bei abermaliger Destillation der Gesammtmenge wird das erste und letzte Viertel der übergehenden Flüssigkeit für sich aufgefangen. Der übrige Theil, welcher bei einer ziemlich constanten Temperatur siedet, ist mehr oder weniger reines Acetylchlorid. Durch wiederholte fractionirte Destillation kann es ganz rein erhalten werden, wenn man das, was bei 75° C. übergeht, für sich auffängt.

Das Acetylchlorid ist ein farbloses bei 75°C. siedendes Liquidum von 1,372 specifischem Gewicht bei 16°C. und einem dem Chloraldehyd, so wie dem Oel des ölbildenden Gases ähnlichen Geruch, im Wasser unlöslich, in Alkohol auflöslich. Das specifische Gewicht seines Gases ist 4,605.

| | |
|---|---|
| $^1/_2$ Vol. Acetylgas . . . . . | 0,932 |
| $^3/_2$ „ Chlorgas . . . . . | 3,673 |
| 1 Vol. Acetylchlorid . . . . | 4,605 |

Wässrige Kalilauge ist ohne Einwirkung auf Acetylchlorid; von Kali, in Alkohol gelöst, wird es schwierig, aber bei anhaltender Behandlung in der Siedhitze ziemlich vollständig in Chlorkalium und essigsaures Kali verwandelt.

Das Acetylchlorid ist isomer mit der von Berzelius Acetylsuperchlorid benannten Flüssigkeit, welche aus dem sogenannten Chloraldehyden (Acetylchlorür) Bd. II. S. 188. durch Behandlung mit Antimonperchlorid erhalten wird. Beide besitzen die nämliche Dampfdichte, sie unterscheiden sich aber wesentlich sowohl durch den Siedepunkt wie durch ihr Verhalten gegen weingeistige Kalilösung, welche aus letzterem zwar Chlorkalium abscheidet, aber keine Essigsäure erzeugt, sondern ein nach der Formel $C_4H_2Cl_2$ zusammengesetztes ölartiges Liquidum hervorbringt.

Durch weitere Einwirkung des Chlors auf Acetylchlorid im Sonnen-

lichte entstehen, nach Regnault, in Folge fortschreitender Substitution des Wasserstoffs durch Chlor drei neue Producte, deren letzteres keinen Wasserstoff mehr enthält und mit dem Kohlensesquichlorid identisch ist. Die beiden intermediären Verbindungen, das Monochloracetylchlorid: $(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.)\urcorner C_2Cl_3$ und Bichloracetylchlorid $(C_2\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right.)\urcorner C_2Cl_3$ (s. d. unter Acetyl, secundäre Radikale und deren Verbindungen) sind wenig untersucht und konnten nur durch fractionirte Destillation in einem unvollkommenen Zustande der Reinheit erhalten werden. *H. K.*

Acetylchlorid II. (Acetylchlorür). Mit diesem Namen hat Berzelius das Bd. II. S. 188. beschriebene Chloraldehyden belegt, eine Verbindung, welche offenbar nicht der Acetylreihe angehört, da sie weder für sich in irgend ein Glied derselben übergeführt werden kann, noch auch die durch Antimonsuperchlorid daraus erzeugte höhere Chlorverbindung $C_4H_3Cl_3$, von Berzelius Acetylsuperchlorid genannt, durch Behandlung mit Alkalien Essigsäure giebt. *H. K.*

Acetyljodid wird von Berzelius die dem Acetylchlorid II. entsprechende Jodverbindung genannt, welche durch Behandlung von Elayljodür mit weingeistiger Kalilauge erhalten wird. Sie gehört jedoch eben so wenig wie jenes der Acetylreihe an, sondern ist nur eine mit dem noch unbekannten wahren Acetyljodür $(C_2H_3)\urcorner C_2I$ isomere Verbindung. Siehe den Art. Kohlenwasserstoff. *H. K.*

Acetylmercaptan s. Aldehyd, Verwandlungen durch Schwefelwasserstoff.

Acetyloxybichlorid — Acetylacibichlorid (Berzelius), Chloracetyloxyd, *éther chloruré* (Malaguti), Chloräther.

Rationelle Formel: $(C_2H_3)\urcorner C_2\left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.$.

Diese Verbindung ist bereits Bd. II. S. 179 ff. unter dem Namen Chloräther II. beschrieben, wo auch die verschiedenen Ansichten über ihre chemische Constitution angeführt sind. Nach der obiger Formel zu Grunde liegenden Betrachtungsweise ist das Acetyloxybichlorid eine der wasserfreien Acetylsäure correspondirende Verbindung, welche an der Stelle von 2 Aeq. Sauerstoff zwei durch Sauerstoff vertretbare Aequivalente Chlor enthält.

Durch Chlor erleidet das Acetyloxybichlorid eine ähnliche Metamorphose wie die Essigsäure. Die Einwirkung desselben beschränkt sich lediglich auf den Paarling des Radikals. Das Endproduct dieser Substitution, Malaguti's *éther perchloruré*, ist das Trichloracetyloxybichlorid (s. d. Acetyl, secundäre Radikale), worin aller Wasserstoff gegen Chlor ausgetauscht ist. *H. K.*

Acetyloxybisulfid $(C_2H_3)\urcorner C_2\left\{\begin{matrix}O\\S_2\end{matrix}\right.$, (*éther sulfuré*) und Acetyloxysulfochlorid $(C_2H_3)\urcorner C_2\left\{\begin{matrix}O\\S\\Cl\end{matrix}\right.$, *éther chlorosulfuré*. Diese Verbindungen der Acetylreihe, welche durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Acetyloxybichlorid erhalten werden, sind bereits Bd. II. S. 244 unter dem Namen „Chlorschwefeläther" abgehandelt. Sie gehören ohne

Frage der Acetylreihe an, wie auch aus ihrem Verhalten gegen weingeistige Kalilauge hervorgeht. *H. K.*

Acetylsuperbromid nennt Berzelius die dem Acetylsuperchlorid (s. d.) correspondirende Bromverbindung, welche schon Bd. I. S. 362 als Acetylbromid unter Bromacetyl abgehandelt ist. Sie gehört eben so wenig wie jenes Superchlorid der Acetylreihe an, sondern ist nur eine isomere Verbindung desselben. Ueber ihre wahrscheinliche chemische Constitution siehe Kohlenwasserstoff. *H. K.*

Acetylsuperchlorid. (Berzelius.) Das sogenannte Acetylchloridgas, welches durch Behandlung des Oels des ölbildenden Gases mit weingeistiger Kalilauge unter Abscheidung von Chlorkalium entweicht, wird von Antimonsuperchlorid absorbirt und erstarrt damit zu einer festen Masse. Es entzieht dabei dem Antimonsuperchlorid zwei Aeq. Chlor und verwandelt sich in eine flüssige ölartige Verbindung von der Zusammensetzung: $C_4H_3Cl_3$, welche beim Erwärmen abdestillirt. Dasselbe Oel wird auch direct aus dem Oel des ölbildenden Gases erhalten, wenn man dasselbe im zerstreuten Lichte völlig mit Chlor sättigt, darauf destillirt und das bei circa 115° C. übergehende Product gesondert auffängt (siehe ölbildendes Gas unter Kohlenwasserstoff.)

Diese Verbindung gehört offenbar eben so wenig wie das Acetylchlorid II. (s. d.) der Acetylreihe an und führt daher obigen Namen mit Unrecht. *H. K.*

Acetylsäuren. Wir kennen vom Acetyl drei Oxydationsstufen, die unteracetylige Säure, acetylige Säure und Acetylsäure, von denen die beiden ersten ein grofses Bestreben zeigen, mehr Sauerstoff aufzunehmen, und sich zu Acetylsäure zu oxydiren.

Die unteracetylige Säure $HO.(C_2H_3)\ddot{C}_2O$ ist identisch mit Aldehyd (s. Bd. I. S. 183 und Supplement). Bis jetzt ist nur das Ammoniaksalz dieser Säure bekannt, aus dem sie durch stärkere Säuren unverändert abgeschieden werden kann. (Vergl. Aldehydammoniak Bd. I, S. 185 und Supplement).

Die acetylige Säure $HO.(C_2H_3)\ddot{C}_2O_2$ macht einen Bestandtheil des unter dem Namen: Aldehydsäure Bd. I, S. 188 beschriebenen Säuregemenges aus, welches durch langsame Oxydation des Aethers gebildet wird. Liebig hat später gefunden, dass sie im reinen Zustande erhalten wird, wenn man einer Lösung von Aldehyd in Wasser unter gelinder Erwärmung so lange Silberoxyd zusetzt, bis der Geruch des Aldehyds verschwunden ist. Dabei wird die Hälfte des Silberoxyds zu Metall reducirt, welches sich mit spiegelglatter glänzender Oberfläche auf der Innenwand des Gefäfses ablagert. Die andere Hälfte befindet sich in Verbindung mit der neuen Säure in der Flüssigkeit aufgelöst. Durch Fällung des Silbers mit Schwefelwasserstoff erhält man eine wässrige Lösung der acetyligen Säure; sie besitzt einen deutlich sauren Geschmack, röthet Lackmus und verbindet sich direct mit Salzbasen. Die acetylige Säure ist äufserst leicht zersetzbar, und es gelingt daher nicht, sie in einigermafsen concentrirtem Zustande zu gewinnen. Auch ihre Salze werden beim Abdampfen selbst im luftleeren Raume ohne Anwendung von Wärme zersetzt, indem sich die Säure zum Theil in Essigsäure, zum Theil

in eine braune harzartige Masse verwandelt. Im Vacuum abgedampfte möglichst concentrirte Salzlösungen werden durch Schwefelsäure geschwärzt und entwickeln dabei einen durchdringenden, die Augen heftig angreifenden Geruch.

Das Barytsalz kann durch Fällung des Silbersalzes mit Barytwasser in Lösung erhalten werden. Wird aber diese Auflösung mit dem ausgeschiedenen Silberoxyd gekocht, so entsteht daraus unter Reduction des letzteren zu metallischem Silber essigsaurer Baryt. Dieses Verhalten und die Bildungsweise der acetyligen Säure beweisen die Richtigkeit der obigen Ansicht über ihre Zusammensetzung, welche bis jetzt durch die Analyse nicht hat bestätigt werden können.

Acetylsäure: $HO.(C_2H_3)\urcorner C_2O_3$ s. Essigsäure Bd. II, S. 1022.

*H. K.*

## Acetyl, secundäre Radikale und deren Verbindungen.

Die meisten Acetylverbindungen gestatten in dem Paarlinge ihres Radikals einen Austausch des Wasserstoffs gegen Chlor und wahrscheinlich auch gegen die übrigen Haloide, welcher sich bald auf ein, bald auf zwei, bald auf alle drei Wasserstoffaequivalente erstreckt, ohne dass dies eine Störung in dem Gleichgewicht der diese Atomgruppe constituirenden Elemente zur Folge hat. Es entstehen hierdurch Verbindungen neuer secundärer Acetylradikale, welche mit den correspondirenden Verbindungen des primären Radikals fast ohne Ausnahme eine nicht zu verkennende Aehnlichkeit besitzen, und sich noch besonders dadurch vor den gewöhnlichen Chlorverbindungen auszeichnen, dass dieses den Wasserstoff vertretende Chlor nicht ohne Zerstörung jenes Atomcomplexes gegen Sauerstoff ausgetauscht, wohl aber wieder durch Wasserstoff substituirt werden kann. Die zahlreichen Substitutionsproducte, welche auf diese Weise hervorgebracht sind, lassen sich daher als Verbindungen der hypothetischen Radikale: Monochloracetyl $(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.)\urcorner C_2$, Bichloracetyl $(C_2\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right.)\ C_2$ und Trichloracetyl $(C_2Cl_3)\urcorner C_2$ unterscheiden und sollen auf diese Weise im Folgenden nach einander abgehandelt werden.

### Monochloracetyl: $(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.)\urcorner C_2$.

Hypothetisches Radikal der Monochloracetylverbindungen.

Monochloracetylchlorid — Paraformylsuperchlorür (Berzelius); *éther hydrochlorique trichloruré* (Regnault). — Von Regnault dargestellt und beschrieben.

Formel: $(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.)\urcorner C_2Cl_3$.

Es wird, nach Regnault, durch Einleiten von Chlor in Acetylchlorid (*éther hydrochlorique bichloruré*) mit Bichloracetylchlorid gemengt erhalten, von dem es nur durch wiederholte fractionirte Destillation getrennt erhalten werden kann.

Zweckmäfsiger bedient man sich zu seiner Darstellung die bei der Gewinnung und Reinigung des Acetylchlorids durch Destillation zuletzt übergehenden Producte.

Das Monochloracetylchlorid bildet ein dem Acetylchlorid in seinen äufseren Eigenschaften sehr ähnliches, bei 102° C. siedendes ölartiges Li-

quidum von 1,53 specifischem Gewicht bei 17°. Das specifische Gewicht seines Dampfes ist 5,799 (Regnault).

| | |
|---|---|
| $^1/_2$ Vol. Monochloracetyl . . . | 2,122 |
| $^3/_2$ Vol. Chlor . . . . . | 5,673 |
| 1 Vol. Monochloracetylchlorid . | 5,795. |

Es ist in Alkohol löslich, in Wasser unlöslich, und wird nicht von wässriger Kalilauge verändert. Mit einer weingeistigen Kalilösung gekocht, liefert es Chlorkalium; was aufserdem entsteht ist nicht untersucht (vielleicht Monochloractylsäure: $HO.(C_2\{^{H_2}_{Cl})\urcorner C_2O_3$).

Monochloracetylsäure — *Acide acétique monochloruré* — von Leblanc entdeckt. Formel der wasserhaltigen Säure $HO.(C_2\{^{H_2}_{Cl})\urcorner C_2O_3$.

Durch Essigsäurehydrat wird im zerstreuten Licht so lange Chlorgas geleitet, als noch Salzsäuredämpfe mit demselben fortgehen. Die Einwirkung geht sehr langsam vor sich und muss durch Erwärmung bis 100° C. unterstützt werden. Nach beendeter Zersetzung wird das freie Chlor bei derselben Temperatur durch einen Strom von Kohlensäure ausgetrieben.

Die so gewonnene Verbindung ist eine der Essigsäure im Geruch ähnliche nur etwas weniger leicht bewegliche Flüssigkeit; in der Regel enthält sie noch freie Essigsäure beigemengt. Sie zersetzt die kohlensauren Alkalien und giebt mit Kali ein zerfliefsliches Salz. Silberlösung wird dadurch nicht gefällt. Die Auflösung des Silbersalzes, welches durch Neutralisation der freien Säure mit feuchtem Silberoxyd dargestellt wird, giebt beim Verdunsten im Vacuum zuerst Krystalle von essigsaurem Silber. Später scheiden sich weifse glänzende Schuppen des leichter löslichen monochloracetylsauren Silberoxyds ab, welche gegen Licht sehr empfindlich sind, und beim Verbrennen Chlorsilber hinterlassen. Die Analyse desselben stimmt mit der Formel: $AgO.(C_2\{^{H_2}_{Cl})\urcorner C_2O_3$ gut überein. Weiter sind die Eigenschaften und Verbindungen dieser merkwürdigen Säure nicht untersucht.

Bichloracetyl: $(C_2\{^{H}_{Cl_2})\urcorner C_2$.

Hypothetisches Radikal der Bichloracetylverbindungen. Es sind erst wenige derselben bekannt und diese sehr unvollständig untersucht.

Bichloracetylchlorid — *éther hydrochlorique quadrichloruré* (Regnault.)

Formel: $(C_2\{^{H}_{Cl_2})\urcorner C_2Cl_3$.

Es entsteht neben dem Acetylchlorid und Monochloracetylchlorid bei der Einwirkung des Chlors auf das einfach gechlorte Chloräthyl, das sog. Aldehydchlorid, und kann von jenem nur durch fractionirte Destillation getrennt werden. Durch erneuerte Behandlung der flüchtigeren chlorärmeren Producte mit Chlor kann man aus diesen noch mehr Bichloracetylchlorid erhalten, nur darf diese Zersetzung nicht zu weit getrieben werden, damit es nicht in Kohlensesquichlorid umgewandelt wird. Die Gegenwart des letzteren ist leicht zu erkennen, wenn man einen Tropfen jener Verbindung auf eine Glasplatte bringt, und durch Blasen rasch verdunsten lässt. Das Kohlensesquichlorid bleibt dann gewöhnlich als ein weifser Fleck auf dem Glase

zurück. Dem von Regnault untersuchten Producte scheint noch eine kleine Menge Monochloracetylchlorid beigemengt gewesen zu seyn.

Das Bichloracetylchlorid ist eine dem Acetylchlorid in seinen äufseren Eigenschaften sehr ähnliche ölartige mit Wasser nicht mischbare, in Alkohol lösliche Flüssigkeit von 1,604 specif. Gewicht. Es siedet bei 146°. Das specifische Gewicht seines Dampfes beträgt 6,975 (Regnault). — Von weingeistiger Kalilauge wird es unter Bildung und Abscheidung von Chlorkalium leichter als das Acetylchlorid und Monochloracetylchlorid zersetzt, und bei der Destillation geht mit dem Alkohol eine ölartige Flüssigkeit über, die auf Zusatz von Wasser niederfällt, aber eine wechselnde Zusammensetzung hat, je nachdem die Einwirkung des Kali längere oder kürzere Zeit andauerte. — Kalium greift das Bichloracetylchlorid in der Kälte nicht an, in der Wärme wird es davon unter heftiger Explosion und Abscheidung von Kohle zerstört.

Bichloracetylsulfobichlorid — *éther hydrosulfurique quadrichloruré* — von Regnault beschrieben.

Formel: $(C_2\begin{cases}H\\Cl_2\end{cases})\urcorner C_2\begin{cases}S\\Cl_2\end{cases}$

Einfach Schwefeläthyl wird vom Chlor so lebhaft angegriffen, dass es sich entzündet, wenn man es in eine mit Chlor gefüllte Flasche tröpfelt. Regnault bringt daher zuerst das Schwefeläthyl auf den Boden einer trocknen Flasche und leitet dann das Chlor hinzu, welches unter Entwickelung von salzsauren Dämpfen rasch absorbirt wird. Sobald die Farbe des Chlors verschwunden ist, wird die Flasche jedesmal aufs Neue mit Chlor gefüllt und einem immer intensiveren Lichte ausgesetzt. Das Schwefeläthyl verwandelt sich dabei zuletzt in eine gelbe ölartige Flüssigkeit von unerträglich stinkendem haftenden Geruch, welche nach 24stündigem Stehen im Vacuum über concentrirter Kalilauge die obige Zusammensetzung und ein Gewicht von 1,673 bei 24° C. besitzt; sie siedet bei ohngefähr 160°, aber erleidet dabei eine partielle Zersetzung, weshalb ihre Dampfdichte nicht ermittelt werden konnte. Durch fortgesetzte Einwirkung des Chlors wird ihr ohne Zweifel auch das letzte Wasserstoffaequivalent entzogen werden können. Ein Acetylsulfobichlorid $(C_2H_3)\urcorner C_2\begin{cases}S\\Cl_2\end{cases}$ und Monochloracetylsulfobichlorid $(C_2\begin{cases}H_2\\Cl\end{cases})\urcorner C_2\begin{cases}S\\Cl_2\end{cases}$ sind nicht bekannt.

Trichloracetyl: $(C_2Cl_3)\urcorner C_2$.

Hypothetisches Radikal der Chloressigsäure und der anderen Trichloracetylverbindungen. Es enthält als Paarling das Trichlormethyl (Kohlensesquichlorid), und geht im Allgemeinen denen des Acetyls sehr ähnliche Verbindungen ein. Die meisten werden unmittelbar durch Einwirkung des Chlors auf die primären Acetylverbindungen erhalten, andere sind durch weitere Zersetzungen aus jenen abgeleitet. Von mehreren der letzteren sind die entsprechenden Glieder der Acetylreihe noch unbekannt.

Von den Verbindungen des Trichloracetyls sind folgende untersucht:

Trichloracetylbioxychlorid . $(C_2Cl_3)\urcorner C_2\begin{cases}O_2\\Cl\end{cases}$ — Chloraldehyd.

Trichloracetylbioxydamid . $(C_2Cl_3)\urcorner C_2\begin{cases}O_2\\NH_2\end{cases}$ — Chloracetamid.

Trichloracetylbioxyphosphid $(C_2Cl_3)\urcorner C_2\begin{cases}O_2\\PH_2\end{cases}$ — Chloracetyphid.

| | | |
|---|---|---|
| Trichloracetylchlorür . . . | $(C_2Cl_3)^{\frown}C_2Cl$ | — Kohlenchlorid. |
| Trichloracetyloxybibromid . | $(C_2Cl_3)^{\frown}C_2\left\{\begin{matrix}O\\Br_2\end{matrix}\right.$ | — Chloroxethosebromid. |
| Trichloracetyloxybichlorid . | $(C_2Cl_3)^{\frown}C_2\left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.$ | — Perchloräther. |
| Trichloracetyloxyd . . . . | $(C_2Cl_3)^{\frown}C_2O$ | — Chloroxethose. |
| Trichloracetyloxydhydrat | $HO.(C_2Cl_3)^{\frown}C_2O$ | — Chloral. |
| Trichloracetylsäure . . | $HO.(C_2Cl_3)^{\frown}C_2O_3$ | — Chloressigsäure. |

Trichloracetonitril s. Trichloracetylsaures Ammoniak.

Trichloracetylbioxychlorid — Chloraldehyd, *Aldehyd chloré* (Malaguti) Oxal-Aci-Bichlorid (Berzelius), von Malaguti entdeckt. Rationelle Formel: $(C_2Cl_3)^{\frown}C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.$.

Zusammensetzung (Malaguti):

| | | | |
|---|---|---|---|
| 4 Aeq. | Kohlenstoff . . | 300,0 . . . | 13,21 |
| 4 „ | Chlor . . . | 1773,0 . . . | 77,97 |
| 2 „ | Sauerstoff . . | 200,0 . . . | 8,82 |
| | | 2273,0 . . . | 100,00 |

Es entsteht durch Destillation des Trichloracetyloxybichlorids, welches sich dabei in ein Gemenge von nahezu gleichen Theilen Kohlensesquichlorid und Trichloracetylbioxychlorid verwandelt.

$$2(C_2Cl_3)^{\frown}C_2\left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right. = (C_2Cl_3)^{\frown}C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right. + 2\,C_2Cl_3.$$

Durch wiederholte Destillation kann letzteres von dem schweren flüchtigen Kohlensesquichlorid getrennt werden und ist als rein zu betrachten, wenn es sich vollkommen im Wasser löst. Diese Verbindung bildet sich aufserdem nebst Kohlensesquichlorid häufig schon bei der Darstellung des Acetyloxybichlorids, offenbar in Folge secundärer Zersetzung des letzteren. Sie entsteht ferner aus dem Acetyloxybichlorid beim Erhitzen desselben mit Schwefelsäure bis 240°, wobei sich dieses mit dem Wasser der Schwefelsäure langsam in Acetylbioxychlorid und Salzsäure verwandelt. Die vortheilhafteste Gewinnung derselben ist die aus dem sogenannten Perchloressigäther (s. Essigäther Bd. II.S. 980), welcher als eine Verbindung von Trichloracetylsäure mit Trichloracetyloxybichlorid $= (C_2Cl_3)^{\frown}C_2\left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.$. $(C_2Cl_3)^{\frown}C_2O_3$ betrachtet werden kann. Wird derselbe durch eine mit Glasstückchen gefüllte schwach glühende Röhre geleitet, so verwandelt er sich geradezu durch eine metamerische Umsetzung seiner Elemente in Trichloracetylbioxychlorid, welches mit jenem gleiche Zusammensetzung hat. Diese Metamorphose lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$\underbrace{(C_2Cl_3)^{\frown}C_2\left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right. \cdot (C_2Cl_3)^{\frown}C_2O_3}_{\text{Perchloressigäther.}} = 2\,\underbrace{\left((C_2Cl_3)^{\frown}C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)}_{\text{Trichloracetylbioxychlorid.}}$$

Ein ähnliches Verhalten zeigt der sog. Chlorameisenäther, dessen Dämpfe durch ein glühendes Rohr geleitet, Chloraldehyd und Chlorkohlenoxyd geben. (Cloez).

Es bildet ein klares farbloses an der Luft rauchendes Liquidum von unerträglichem stechendem Geruch. Auf die Zunge gebracht, erzeugt es zuerst ein Gefühl von Trockenheit, hernach von Verbrennung und hinter-

lässt einen weifsen Fleck. Es ist ohne Einwirkung auf trocknes Lackmuspapier, feuchtes wird davon augenblicklich geröthet. Es besitzt ein specifisches Gewicht von 1,603 bei 18° C., siedet bei 118°. Seine Dampfdichte beträgt nach Malaguti 6,320. Der Annahme zu Folge, dass es eine dem Trichloracetylchlorid analoge Constitution und Condensation seiner Elemente besitzt, mit anderen Worten, dass es Trichloracetylchlorid ist, worin 2 Aeq. Chlor gegen 2 Aeq. Sauerstoff (1 Vol. des erstern gegen $^1/_2$ Vol. des letzteren) ausgetauscht sind, müsste sein Gas 6,280 wiegen, nämlich:

| | | |
|---|---|---|
| $^1/_2$ Vol. | Trichloracetyl . . . . . | 4,502 |
| $^1/_2$ „ | Chlor . . . . . | 1,224 |
| $^1/_2$ „ | Sauerstoff . . . . . | 0,554 |
| 1 Vol. | Trichloracetylbioxychlorid | 6,280 |

Wasser und Alkohol zersetzen es, unter Austausch von 1 Aeq. Chlor gegen 1 Aeq. Sauerstoff, ersteres in Salzsäure und Trichloracetylsäure, letzteres unter starker Erwärmung, wenn die Quantität des Alkohols gering ist, in Salzsäure und trichloracetylsaures Aethyloxyd. Eine gleiche Zersetzung bewirkt wässrige Kalilauge. Ueber sein Verhalten gegen Ammoniak und Phosphorwasserstoff s. Trichloracetylbioxydamid und Trichloracetylbioxyphosphid.

Das Trichloracetylbioxychlorid kann seiner atomistischen Zusammensetzung gemäfs als Aldehyd betrachtet werden, worin 4 Aeq. Wasserstoff durch 4 Aeq. Chlor vertreten sind. Dies hat die Veranlassung zu dem Namen Chloraldehyd (*Aldehyde chloré*) gegeben, welcher ihm von Malaguti beigelegt ist. Diese Ansicht entbehrt übrigens jeder weiteren Begründung, und muss schon deshalb als unhaltbar verworfen werden, weil das sog. Chloraldehyd eine wasserfreie Verbindung, das Aldehyd ein Hydrat ist, dessen letztes Wasserstoffaequivalent nicht durch Chlor vertreten werden kann.

**Trichloracetylbioxydamid — Chloracetamid (Malaguti) Trichloroxamid (Berzelius). — Formel:** $(C_2Cl_3)\ddot{C}_2\left\{\begin{matrix}O_2\\Ad\end{matrix}\right.$.

**Zusammensetzung (Malaguti):**

| | | | |
|---|---|---|---|
| 4 Aeq. | Kohlenstoff . . | 300,0 . . . | 14,7 |
| 3 „ | Chlor . . . . | 1330,0 . . . | 65,5 |
| 1 „ | Stickstoff . . | 175,0 . . . | 8,6 |
| 2 „ | Wasserstoff . . | 25,0 . . . | 1,2 |
| 2 „ | Sauerstoff . . | 200,0 . . . | 10,0 |
| | | 2030,0 . . | 100,0 |

Es entsteht aus dem trichloracetylsauren Aethyloxyd, dem Trichloracetylbioxychlorid, Perchloressigäther und Chlorameisenäther durch Einwirkung von Ammoniak. Trichloracetylsaures Aethyloxyd mit wässrigem Ammoniak übergossen, erstarrt nach kurzer Zeit zu einem krystallinischen Magma, einem Gemenge von Chlorammonium und Chloracetamid, welches letztere nach dem Filtriren und Auspressen der Masse durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt werden kann. Trichloracetylbioxychlorid, Perchloräther und Chlorameisenäther in flüssiges Ammoniak getropft, bilden unter Zischen und Wärmeentwickelung einen weifsen Niederschlag, welcher aus Chloracetamid und Salmiak besteht. Durch Behandlung mit Aether, welcher den Salmiak zurücklässt, kann es leicht gereinigt und krystallisirt erhalten werden. Dieselbe Einwirkung übt gasförmiges Ammoniak auf

jene Verbindunge aus, die darin augenblicklich krystallinisch erstarren. Die Umwandlung des Trichloracetylbioxychlorids in das Amid findet durch folgende Gleichung die einfachste Erklärung:

$$(C_2Cl_3)^{\frown}C_2\begin{cases}O_2\\Cl\end{cases} + 2\,NH_3 = (C_2Cl_3)^{\frown}C_2\begin{cases}O_2\\Ad\end{cases} + NH_4Cl$$

Bei der Zersetzung des Chlorameisenäthers durch Ammoniak treten aufser den genannten Körpern auch noch die Zersetzungsproducte von Chlorkohlenoxyd auf.

Das Trichloracetylbioxydamid kann als das Amid der Trichloracetylsäure betrachtet werden, und steht zu diesem sowohl seiner Zusammensetzung wie seinen Eigenschaften nach in der nämlichen Beziehung, wie Oxamid zur Oxalsäure und Benzamid zur Benzoesäure. Es bildet weifse perlmutterglänzende Blättchen oder, durch langsame Verdunstung der ätherischen Lösung erhalten, platte Prismen mit rhombischer Basis, schmilzt bei 135° C. und lässt sich bei 238° ohne merkliche Zersetzung destilliren. Es besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch und Geschmack, ist sehr wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich; Alkohol und Aether, besonders letzterer, lösen es leicht. Von Kalilauge wird es in der Kälte nicht verändert, aber beim Kochen entweicht Ammoniak, und die Flüssigkeit enthält trichloracetylsaures Kali, welches bei fortgesetztem Kochen in kohlensaures Kali und Chloroform und in dessen weitere Zersetzungsproducte, Ameisensäure und Salzsäure, verwandelt wird. In kaustischem Ammoniak löst es sich allmälig auf und verwandelt sich damit in trichloracetylsaures Ammoniak. — Trocknes Chlor ist ohne Einwirkung auf dasselbe, aber im feuchten Zustande verwandelt es sich damit unter Salzsäurebildung in ein krystallinisches Product, worin ein Aeq. Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist. Es hat von Cloez, welcher es entdeckte, den Namen

Chloracetamsäure erhalten, da es sich in Ammoniak und Kali löst und damit salzartige Verbindungen liefert. Seiner Zusammensetzung entspricht die Formel: $C_4Cl_4O_2NH$. Die Chloracetamsäure bildet, aus Aether krystallisirt, lange farblose Nadeln; sie ist beinahe ganz geruchlos, besitzt einen schwachen aber sehr unangenehmen Geschmack, schmilzt leicht und lässt sich partiell unverändert überdestilliren. Sie ist unlöslich in Wasser, in Alkohol ziemlich, in Aether leicht löslich. Ihre Auflösung in Ammoniak im Vacuum verdampft, hinterlässt eine weifse amorphe Masse, welche an feuchter Luft in krystallinische glänzende Schüppchen übergeht, die nach Cloez chloracetamsaures Ammoniumoxyd sind. Durch Kochen mit Kali wird sie unter Ammoniumentwickelung zersetzt, aufserdem sollen nur kohlensaures Kali und Chlorkalium gebildet werden. (Cloez).

Trichloractylbioxyphosphid — Chloracetyphid — von Cloez[1]) entdeckt. Rationelle Formel: $(C_2Cl_3)^{\frown}C_2\begin{cases}O_2\\PH_2\end{cases}$.

Es entsteht analog dem Chloracetamid durch Einwirkung von Phosphorwasserstoffgas auf Trichloracetylbioxychlorid unter Entwickelung von Salzsäuregas, oder auf Perchlorameisenäther, wobei aufserdem noch Chlorkohlenoxydgas frei wird. Es bildet kleine lockere Krystallschuppen von schwach knoblauchartigem Geruch und bitterem Geschmack. Ist unlöslich in Wasser, und auch in Holzgeist, Alkohol und Aether nur wenig löslich.

---

[1]) Annales de Chim. et de Physique, 3ième Sér., T. 17, p. 309.

Beim Erhitzen an der Luft bleibt ein kohliger, Phosphorsäure haltiger Rückstand. Uebrigens sind seine Eigenschaften nicht weiter untersucht.

Trichloracetylchlorür: $(C_2Cl_3)^{\frown}C_2Cl$. Die auffallende Analogie, welche das Trichloracetyloxyd hinsichtlich seiner Entstehungsweise und seines chemischen Verhaltens mit dem Kohlenchlorid $C_2Cl = (C_4Cl_4)$ Bd. II. S. 224. besitzt, macht es im hohen Grade wahrscheinlich, dass letzteres das jenem Oxyd entsprechende Chlorid des Trichloracetyls sey. Ob das durch directe Aufnahme von 2 Aeq. Chlor sich daraus erzeugende Kohlensesquichlorid als Trichloracetylchlorid $(C_2Cl_3)^{\frown}C_2Cl_3$ betrachtet werden darf, lässt sich gegenwärtig nicht entscheiden. Die Eigenschaften des letzteren scheinen dieser Annahme nicht günstig zu seyn.

Trichloracetyloxybibromid — Chloroxethosebromid — von Malaguti entdeckt. Formel: $(C_2Cl_3)^{\frown}C_2\left\{\begin{matrix}O\\Br_2\end{matrix}\right.$. Entsteht durch unmittelbare Vereinigung des Trichloracetyloxyds mit Brom, wenn sie zusammen den Sonnenstrahlen ausgesetzt wernen. Das Trichloracetyloxyd verwandelt sich dabei allmälig in eine krystallinische Masse, welche in Alkohol gelöst beim Verdunsten desselben Krystalle liefert von der Form des Trichloracetyloxybichlorids und Kohlensesquichlorids. Sie sind in Wasser unlöslich, haben ein specif. Gewicht von 2,5 bei 18° C., schmelzen bei 96°, und zersetzen sich bis 180° erhitzt in Brom und Trichloracetyloxyd. Die nämliche Wirkung bringt eine weingeistige Kalilösung hervor, wie überhaupt das Trichloracetyloxybibromid mit der entsprechenden Chlorverbindung die gröfste Aehnlichkeit besitzt.

Trichloracetyloxybichlorid — Perchloräther, Ueberchloräther, Oxal-Aci-Quinquechlorid (Berzelius), *éther perchloruré* (Regnault), *Chlorure de Chloroxethose* (Malaguti), Chloroxethosechlorid. Von Regnault entdeckt. Rationelle Formel; $(C_2Cl_3)^{\frown}C_2\left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.$.

Zusammensetzung (Regnault)

| | | | |
|---|---|---|---|
| 4 Aeq. | Kohlenstoff . . . . . | 300,0 . . . | 11,5 |
| 5 „ | Chlor . . . . . | 2216,5 . . . | 84,7 |
| 1 „ | Sauerstoff . . . . . | 100,0 . . . | 3,8 |
| | | 2616,5 | 100,0. |

Acetyloxybichlorid in einer geräumigen mit trocknem Chlorgas gefüllten Flasche den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt, verwandelt sich unter Bildung von Salzsäuregas in einen festen weifsen krystallinischen Körper, den sogenannten Perchloräther, welcher, durch Pressen zwischen Fliefspapier gereinigt, im Aeusseren mit dem Kohlensesquichlorid grosse Aehnlichkeit besitzt. In der Regel bilden sich gleichzeitig Kohlensesquichlorid und der mit dem Namen Chloraldehyd belegte Körper, welche als Zersetzungsproducte des Perchloräthers angesehen werden müssen. Malaguti glaubt gefunden zu haben, dass dieselben in geringerer Menge auftreten, wenn man die Darstellung in der kälteren Jahreszeit vornimmt und dazu ein anhaltendes directes Sonnenlicht benutzt.

Zur weiteren Reinigung werden die Krystalle in siedendem Alkohol bis zur Sättigung desselben gelöst; beim Erkalten scheiden sich daraus zuerst ölartige, später festwerdende Tropfen ab, zuletzt erscheinen krystallinische Schuppen, welche die Substanz im reinsten Zustande sind (Regnault).

Das Trichloracetyloxybichlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, und schiefst in kleinen dem Kohlensesquichlorid ähnlichen Krystallen an, welche bei 69° C. schmelzen. Einmal geschmolzen erhält es sich auch bei einer weit unterhalb seines Schmelzpunktes herabsinkenden Temperatur lange Zeit flüssig, ehe es wieder erstarrt. Malaguti beobachtete reguläre Oktaeder von 1,900 specifischem Gewichte bei 14,5° C. Es besitzt einen dem Kohlensesquichlorid ähnlichen und zugleich an Chloral erinnernden starken Geruch, kann aber bis 280° C. erhitzt werden, ohne zu sieden. Bei 300° C. zerfällt es in Folge einer Umsetzung seiner Elemente in nahezu gleiche Theile Trichloracetylbioxychlorid (Chloraldehyd) s. d. S. 14, und Kohlensesquichlorid.

Der Perchloräther zeichnet sich übrigens durch eine grofse Beständigkeit aus und besitzt eine mehrseitige Analogie mit dem Kohlensesquichlorid. Ungeachtet seines bedeutenden Chlorgehaltes übt wässrige Kalilauge nicht die mindeste Einwirkung darauf aus, auch von alkoholischer Kalilösung wird es nur langsam angegriffen. Unter Abscheidung von Chlorkalium destillirt mit dem Alkohol eine flüssige Verbindung (Chloroform?) über, welche durch Wasser daraus abgeschieden werden kann. In der Mutterlauge wurde von Malaguti Ameisensäure gefunden. Wahrscheinlich entsteht hierbei zunächst Chlorkalium und Chloressigsäure $(C_2Cl_3)\ddot{C}_2\left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right. + 3\,KO = KO.(C_2Cl_3)\ddot{C}_2O_3 + 2\,KCl$, welche sogleich weiter zerlegt wird in Kohlensäure und Formylchlorid, wovon letzteres unter dem Einfluss des Kalis wiederum zum Theil in Ameisensäure übergeht. Ammoniakgas ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung auf den Perchloräther; erst wenn man ihn darin bis 300° erhitzt, zersetzt sich das hierbei entstehende Trichloracetylbioxychlorid damit in Chlorammonium und Trichloracetylbioxydamid (Chloracetamid) s. d. S. 15. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt beim Erwärmen bis 240° die Bildung von Chloraldehyd und stechender salzsäurehaltiger Dämpfe. Kalium wirkt erst bei 300° darauf ein und veranlasst eine heftige Verpuffung und gänzliche Zersetzung.

Sehr beachtenswerth ist das Verhalten des Perchloräthers gegen eine weingeistige Lösung von einfach Schwefelkalium, wegen der Aehnlichkeit, welche diese Zersetzung mit der des Kohlensesquichlorids hat. Es bildet sich dabei unter Abscheidung von Chlorkalium und Schwefel eine chlorärmere Verbindung, Trichloracetyloxyd: $(C_2Cl_3)\ddot{C}_2O$ (s. d. S. 19), welche im Sonnenlichte mit Clorgas in Berührung die beiden Chloraequivalente wiederum aufnimmt, und den ursprünglichen Körper reproducirt. Dieses Verhalten hat Malaguti zu der Annahme eines Radikals $C_4Cl_3O$ veranlasst, welches er Chloroxethose nennt, als dessen Chlorid, Chloroxethosechlorid, er den Perchloräther betrachtet. Der Chloroxethose entspricht, nach Malaguti's Vorstellung, ein anderes Radikal, Chlorethose $C_4Cl_4$ (Kohlenchlorür), welches im Sonnenlichte ebenfalls 2 Aeq. Chlor oder Brom aufnimmt und damit das Chlorethosechlorid $C_4Cl_4$, $Cl_2$ ($= C_2Cl_3$ Kohlensesquichlorid) erzeugt, welches bekanntlich durch Schwefelkalium eine der obigen ganz analoge Reduction erfährt. Diese gegenseitigen Beziehungen des Perchloräthers und Kohlensesquichlorids zur Chloroxethose und dem Kohlenchlorür geben allerdings der Vermuthung Raum, dass das Kohlensesquichlorid das Chlorid des Trichloracetyls $= (C_2Cl_3)\ddot{C}_2Cl_3$, das Kohlenchlorür das Chlorür desselben Radikals $= (C_2Cl_3)\ddot{C}_2Cl$ sey, eine Hypothese, welche auch noch in andern Umständen besonders in dem

specifischen Gewichte jener Körper im gasförmigen Zustande Unterstützung findet. Fernere Untersuchungen müssen über diese Frage entscheiden.

Eine dritte Ansicht über die Constitution des Perchloräthers ist die von Berzelius, welcher ihn nach Analogie des chromsauren Chromsuperchlorids als eine Verbindung von 1 Aeq. Oxalsäure mit 5 Aeq. Kohlensesquichlorid = 5 $C_2Cl_3 . C_2O_3$ betrachtet.

Die Entdeckung des Perchloräthers hat wesentlich dazu beigetragen, die Unhaltbarkeit der Substitutionstheorie in ihrem ursprünglichen weitesten Umfange darzuthun, und unsere Ansichten über den Substitutionsprocess zu läutern. Nur eine oberflächliche Kenntniss der Eigenschaften jenes Körpers konnte die Anhänger der Substitutionstheorie die Ueberzeugung gewinnen lassen, dass der Perchloräther eine dem Aether gleiche Constitution besitze, dass er Aethyloxyd sey, worin Chlor die Stelle des Wasserstoffs vertrete. Malaguti, welcher anfangs diese Ansicht theilte, hat sie später durch seine eigenen umfassenden Untersuchungen über die gechlorten Aether selbst gründlich widerlegt. Der Perchloräther ist freilich durch Substitution aus dem Aether entstanden, allein der generelle Charakter desselben ist dabei nicht ungeändert geblieben, wie dies jene Theorie voraussetzt; der Aether ist vielmehr in eine Verbindung der Acetylreihe übergegangen. Die Möglichkeit der eigentlichen Substitutionen, d. h. derjenigen, wo die charakteristischen chemischen Eigenschaften einer Verbindung durch Substitution nicht verändert werden, und wo die Gruppirung ihrer Atome im Wesentlichen dieselbe bleibt, ist daher beschränkt; die Fälle sind bei Weitem nicht so allgemein, als die Vertreter der Substitutionstheorie anfänglich annahmen.

Trichloracetyloxyd — *Chloroxéthose* (Malaguti), Oxal-Oxy-Trichlorür (Berz.) — Von Malaguti entdeckt.

Rationelle Formel: $(C_2Cl_3)\hat{}C_2O$; — 3 $C_2Cl_2 . C_2O_2$ (Berz.)

Es entsteht aus dem Trichloracetyloxybichlorid durch Entziehung von zwei Aeq. Chlor vermittelst Schwefelkalium. Malaguti schreibt zur Darstellung desselben folgendes Verfahren vor: Eine Auflösung von 3 Th. einfach Schwefelkalium in der vierfachen Gewichtsmenge Alkohol von 95° C. wird mit 1 Th. Trichloracetyloxybichlorid zum Sieden erhitzt. Dabei scheidet sich Chlorkalium aus und nach dem Erkalten setzen sich aus der rothbraunen Flüssigkeit Schwefelkrystalle ab. Die davon abgegossene klare Lösung wird mit Wasser vermischt, welches das Trichloracetyloxyd als ein gelbes gewürzhaft riechendes Oel niederschlägt. Da dasselbe in der Regel noch unzersetzten Perchloräther enthält, so ist es zweckmäfsig, dieselbe Operation damit zu wiederholen. Es wird alsdann durch successive Behandlung mit Kali und Salpetersäure vom darin aufgelösten Schwefel und einer anderen, lauchartig riechenden Materie befreit, darauf mit vielem Wasser gewaschen, im Vacuum getrocknet und einige Male rectificirt, dann noch einmal gewaschen und wieder getrocknet.

Das auf diese Weise gereinigte Trichloracetyloxyd bildet eine klare farblose Flüssigkeit von angenehmen, dem des ätherischen Oeles der *Spiraea Ulmaria* ähnlichen Geruch und süfsen Geschmack. Es ist in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich, besitzt ein specifisches Gewicht von 1,654 bei 21° C. und siedet bei 210° C. unter schwacher Färbung. Aetzkali und Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke sind ohne Einwirkung darauf, aber durch concentrirte Salpetersäure von 1,5 wird es unter Bildung von Kohlensäure zersetzt. Längere Zeit der Luft aus-,

gesetzt verschwindet allmälig sein angenehmer Geruch; es wird sauer und rauchend, und muss daher unter Wasser aufbewahrt werden. Mit trocknem Chlorgas dem Sonnenlichte ausgesetzt, nimmt es wieder zwei Aequivalente desselben auf und verwandelt sich in Krystalle von Trichloracetyloxybichlorid.

Bei Gegenwart von Wasser treten aufserdem Kohlensesquichlorid und Trichloracetylsäure auf. Ueber sein Verhalten gegen Brom siehe Trichloracetyloxybibromid, S. 17.

Trichloracetyloxydhydrat (Chloral). Formel: $HO.(C_2Cl_3)\hat{}C_2O$. S. Chloral Bd. II. S. 184 und Supplement.

Trichloracetylsäure, Chloracetylsäure, Chloressigsäure, Chloroxalsäure, Chlorkohlenoxalsäure. *Acide chloracetique*, *Acide chloroxalique*; *Oxalacichlorid* (Berzelius). — Vergl. Chloracetylsäure Bd. II. S. 177. Formel: $HO.(C_2Cl_3)\hat{}C_2O_3$.

Seit der Entdeckung einer Chloracetylsäure von Leblanc, die nur 1 Aeq. Chlor statt 1 Aeq. Wasserstoff enthält, und da, wie es scheint, noch eine dritte Chloracetylsäure existirt, worin zwei Aeq. Wasserstoff durch Chlor vertreten sind, kann dieser Name nicht mehr zur Bezeichnung der einen oder andern Säure dienen. Wir wählen daher zur besseren Unterscheidung derselben die Namen Monochloracetylsäure, Bichloracetylsäure und Trichloracetylsäure.

Die Trichloracetylsäure, welche, wie bereits B. II, S. 177 angeführt ist, durch Einwirkung des Chlors auf Essigsäurehydrat im intensiven Sonnenlichte erhalten wird, entsteht aufserdem noch aus manchen andern Verbindungen und unter den verschiedensten Verhältnissen. Sie wird in gröfster Menge und am leichtesten aus dem Trichloracetylbioxychlorid (s. d. S. 14) durch Austausch des einen Aequivalents Chlor gegen Sauerstoff gewonnen, wenn man es mit Wasser oder Alkalien behandelt. Dieselbe Zersetzung erleiden der Perchloressigäther und Perchlorameisenäther, letzteres unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure (Cloez), ferner Trichloracetylbioxydamid (s. d. S. 15) unter Ammoniakentwickelung beim Erwärmen mit Kalilauge, oder durch Digestion mit wässrigem Ammoniak in der Kälte. — Wie die Acetylsäure durch Oxydation der unteracetyligen Säure entsteht, so stellt sich die Trichloracetylsäure als höhere Oxydationsstufe des Trichloracetyloxydhydrats (Chlorals) dar. Festes pulverförmiges Chloral mit rauchender Salpetersäure gekocht, löst sich unter Entwickelung rother Dämpfe von salpetriger Säure darin auf, und die Flüssigkeit hinterlässt nach dem Verdampfen im Vacuum über Schwefelsäure und Kalkhydrat Krystalle von Trichloracetylsäurehydrat, denen jedoch kleine Mengen unzersetzten Chlorals so hartnäckig anhängen, dass es schwer ist, sich auf diesem Wege eine reine Säure zu bereiten. — Dieser Bildungsweise analog ist die Oxydation des wasserfreien Trichloracetyloxyds (Chloroxethose) durch feuchtes Chlorgas im Sonnenlichte, wobei aufser Trichloracetyloxybichlorid, Kohlensesquichlorid und Salzsäure, eine reichliche Menge Trichloroxalsäure entsteht.

Wahrscheinlich geht der Trichloracetylsäure die Bildung von Trichloracetyloxybichlorid voraus, welches sich, wie bei seinem Entstehen aus Acetyloxybichlorid, zum Theil in Kohlensesquichlorid und Trichloracetylbioxychlorid verwandelt, wovon letzteres dann in Berührung mit Wasser Trichloracetylsäure erzeugt.

Aufserdem erleidet dabei das Trichloracetyloxyd gewiss auch noch

eine directe Oxydation auf Kosten des Sauerstoffs, welchen das Chlor im Sonnenlichte aus dem Wasser frei macht.

Endlich kann die Trichloracetylsäure auch aus dem sogenannten Kohlenchlorür $C\overline{Cl}$ (welches wohl richtiger als Trichloractylchlorür $(C_2\overline{Cl}_3)\hat{}C_2\overline{Cl}$ zu betrachten ist) erhalten werden, wenn es unter eine Wasserschicht der Einwirkung des Chlors im Sonnenlichte ausgesetzt wird. Es ist zu vermuthen, dass hier die Verbindung $(C_2\overline{Cl}_3)\hat{}C_2\overline{Cl}$ sich unmittelbar zu Trichloracetylbioxychlorid oxydirt:

$$\underbrace{(C_2\overline{Cl}_3)\hat{}C_2\overline{Cl}}_{\text{Trichloracetyl-chlorür}} + 2\,\overline{Cl} + 2HO = \underbrace{(C_2\overline{Cl}_3)\hat{}C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\ \overline{Cl}\end{matrix}\right.}_{\text{Trichloracetylbioxy-chlorid}} + 2\,H\overline{Cl}$$

und dass letzteres alsdann den Uebergang in Trichloracetylsäure vermittelt. Uebrigens wird auf diesem Wege nur eine geringe Menge dieser Säure gewonnen, der gröfste Theil des Kohlenchlorürs geht in Kohlensesquichlorid über.

Die Bd. II. S. 178 beschriebene Umwandlung der Trichloracetylsäure mittelst Kaliumamalgams in Acetylsäure findet auch im Kreise der galvanischen Säule durch den am negativen Pole sich abscheidenden Wasserstoff Statt, wenn man den Strom einer zweipaarigen Bunsen'schen Kette durch zwei amalgamirte Zinkplatten in eine Auflösung des Kalisalzes eintreten lässt. Eine Gasentwickelung ist dabei nicht bemerkbar, da einerseits der Sauerstoff sich mit dem Zink zu Zinkoxyd verbindet, welches in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, anderseits der Wasserstoff zur Hälfte sich mit dem Chlor des Paarlings des Trichloracetyls zu Salzsäure vereinigt, zur andern Hälfte statt seiner in das Radikal eintritt:

$$KO.(C_2\overline{Cl}_3)\hat{}C_2O_3 + 6H = KO.(C_2H_3)\hat{}C_2O_3 + 3\,H\overline{Cl}.$$

Eine wässrige Lösung von trichloracetylsaurem Kali mit Kaliumamalgam behandelt, welches weniger Kalium enthält, als zur Umwandlung jener Säure in Acetylsäure erforderlich ist, d. h. weniger als 6 Aeq. Kalium auf 1 Aeq. Säure, giebt andere Producte, wahrscheinlich Bichloracetylsäure und Monochloracetylsäure. — Freie Trichloracetylsäure löst ferner metallisches Zink ohne Gasentwickelung und unter gleichzeitiger Bildung von Chlorzink auf. Es bleibt zu untersuchen, ob hierbei, wie zu vermuthen ist, bichloracetylsaures Zinkoxyd entsteht.

Die trichloracetylsauren Salze zerlegen sich beim Erhitzen, die meisten unter gelinder Verpuffung, in Chlormetall, Chlorkohlenoxyd und Kohlenoxyd.

Trichloracetylsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O.(C_2\overline{Cl}_3)\hat{}C_2O_3$ wird in gröfster Menge aus dem Trichloracetylbioxychlorid erhalten, wenn man es tropfenweise in Alkohol eingiefst. Es verwandelt sich dabei vollständig in Salzsäure und trichloracetylsaures Aethyloxyd, welches durch Zusatz von Wasser abgeschieden, und nachdem es gewaschen, zuletzt über Chlorcalcium getrocknet werden kann. — Gleich dem Trichloracetylbioxychlorid verhalten sich alle bis jetzt untersuchte zusammengesetzte Perchloräther, indem sie mit Alkohol in Berührung, die meisten schon bei gewöhnlicher Temperatur, einige erst beim Erwärmen, aufser andern Producten jenen Aether erzeugen. Den Perchloressigäther ausgenommen, welcher sich geradeauf in Salzsäure und trichloracetylsaures Aethyloxyd verwandelt, ist es immer nur das den gechlorten Aetherarten gemeinschaftliche Glied $C_4\overline{Cl}_3O$, woraus die Trichloracetylsäure gebildet wird, nachdem es

sich in Folge des durch die Einwirkung des Alkohols gestörten chemischen Gleichgewichts zuvor wahrscheinlich in Trichloracetyloxybichlorid $(C_2Cl_3)^{\frown}C_2\left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.$ umgesetzt hat, welches sogleich im *statu nascenti* die beiden letzten Aequivalente Chlor unter Salzsäurebildung gegen Sauerstoff vertauscht.

Es ist ein farbloses, nach Pfeffermünze riechendes Oel von 1,367 specifischem Gewicht, siedet constant bei 164° und hat eine Dampfdichte = 6,64 (Leblanc).

| | | |
|---|---|---|
| ½ Vol. | Aethyloxyd . . . . . | 1,278 |
| ½ „ | Trichloracetylsäure . . . . . | 5,330 |
| | | 6,608. |

Durch Einwirkung von Chlor werden daraus dieselben Substitutionsproducte erzeugt, welche aus dem Essigäther hervorgehen (s. Bd. II. S. 980). Ueber sein Verhalten gegen Ammoniak s. Trichloracetylbioxydamid S. 15.

Trichloracetylsaures Ammoniak. Aufser dem Bd. II. S. 170 beschriebenen Ammoniaksalze mit 4 At. Krystallwasser existirt noch ein anderes Salz ohne Krystallwasser, $NH_4O.(C_2Cl_3)^{\frown}C_2O_3$, welches man, nach Malaguti, durch Erhitzen des ersteren bis 160° C. erhält. Es fängt schon bei 80° an zu schmelzen, und kommt zwischen 110° und 115° ins Sieden, wobei sich Dämpfe von Formylchlorid und kohlensaurem Ammoniak in desto reichlicherem Maafse erzeugen, je höher allmälig die Temperatur steigt; wenn die Temperatur 160° erreicht hat, wird der Rückstand in der Retorte wieder fest. Er bildet alsdann gelbliche talkartige Schuppen, welche kein Krystallwasser mehr enthalten, in Wasser leicht löslich, aber geschmacklos (?) sind. Ueber 160° C. hinaus erhitzt zerfallen sie in Chlorammonium, Chlorkohlenoxyd und Kohlenoxydgas.

Trichloracetylsaures Ammoniak bildet sich auch aus dem Trichloracetylbioxydamid (s. d. S. 15) durch Behandlung mit Ammoniak.

Durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf trichloracetylsaures Ammoniak verwandelt es sich analog dem essigsauren Salze in eine bei 81° siedende ölartige Flüssigkeit von 1,444 specifischem Gewicht, deren Zusammensetzung sich durch die empirische Formel: $C_4Cl_3N$ ausdrücken lässt. Dumas, Malaguti und Leblanc, welche jene Zersetzung beobachteten, haben diesen Körper Chloracetonitril genannt, und betrachten ihn als eine dem Acetonitril ($C_4H_3N$) correspondirende Verbindung. Wie letzteres durch Behandlung mit Kalilauge in Acetylsäure und Ammoniak übergeht, so liefert das Chloracetonitril (Trichloracetonitril) damit Ammoniak und Trichloracetylsäure. Diese Beobachtungen, in Verbindung mit der Thatsache, dass das Acetonitril mit dem Cyanmethyl identisch ist, geben der Vermuthung grofse Wahrscheinlichkeit, dass das Chloracetonitril die Cyanverbindung des Trichlormethyls = $(C_2Cl_3)Cy$ sey. Es scheint demnach, als ob auch in den nicht gepaarten organischen Radikalen Substitutionen des Wasserstoffs gegen Chlor ohne Aenderung in der Gruppirung der Atome vor sich gehen können.

Trichloracetylsaures Methyloxyd: $C_2H_3O.(C_2Cl_3)^{\frown}C_2O_3$.

Dieser Aether bildet sich unter den nämlichen Verhältnissen, wie das trichloracetylsaure Aethyloxyd, sowohl durch Behandlung der Trichloracetylsäure mit Methyloxydhydrat und Schwefelsäure, als auch aus

dem Trichloracetylbioxychlorid und den zusammengesetzten gechlorten Aetherarten in Berührung mit Holzgeist. Er ist isomer mit dem von Laurent [1]) durch Einwirkung von Chlor auf essigsaures Methyloxyd erhaltenen Substitutionsproducte, worin 3 Aeq. Wasserstoff gegen 3 Aeq. Chlor ausgetauscht sind, aber nicht damit identisch. Denn während das trichloressigsaure Methyloxyd, mit Alkalien behandelt, sich in Methyloxydhydrat und trichloressigsaures Kali (und dessen Zersetzungsproducte) verwandelt, entsteht aus der von Laurent entdeckten Verbindung ausser Chlorkalium ein Körper von der Zusammensetzung $C_2HCl$. Diese Abweichung ist ohne Zweifel durch eine Verschiedenheit in der Gruppirung der Atome veranlasst, und leicht zu erklären, da, wie man annehmen darf, bei Einwirkung des Chlors auf essigsaures Methyloxyd der Substitutionsprocess sich entweder bloss auf die drei Wasserstoffäquivalente des Methyloxyds, oder nur auf zwei derselben und zugleich auf ein Wasserstoffäquivalent der Essigsäure, jedenfalls aber nicht ausschliesslich auf den Wasserstoff der Essigsäure erstreckt. Die rationelle Zusammensetzung dieser Verbindung dürfte in der Formel: $C_2\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right.O.(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.)\hat{}C_2O_3$ den wahrscheinlichsten Ausdruck finden.

Durch Einwirkung von Chlor auf trichloracetylsaures Methyloxyd im directen Sonnenlichte wird demselben aller Wasserstoff entzogen. Das daraus hervorgehende Substitutionsproduct: $C_2Cl_3O.(C_2Cl_3)\hat{}C_2O_3$ ist identisch mit demjenigen, welches direct aus essigsaurem Methyloxyd auf dieselbe Weise erhalten wird (*s.* essigsaures Methyloxyd, Verwandlung durch Chlor, Supplement). *H. K.*

Achilleasäure, von Zanon [2]) beschrieben, in der Schafgarbe (*Achillea millefolium*) vorkommende, wenig untersuchte Säure von unbekannter Zusammensetzung. Sie soll auf folgende Weise daraus erhalten werden: ein starkes Decoct von dem Kraute der Schafgarbe wird bis zur Hälfte eingedampft, filtrirt und darauf mit essigsaurem Blei versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Dieser wird gehörig ausgewaschen, im Wasser zertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die abfiltrirte durch Verdunsten im Wasserbade vom Schwefelwasserstoff befreite stark saure, grün gefärbte Flüssigkeit, welche noch Kalk enthält, wird mit kohlensaurem Kali neutralisirt, aufgekocht und vom kohlensauren Kalk abfiltrirt. Durch Behandlung dieser Lösung des Kalisalzes mit Kohle, welche zuvor mit Schwefelwasserstoffwasser digerirt ist, kann der aufgelöste grüne Farbstoff abgeschieden werden. Um daraus die freie Säure zu gewinnen, wird sie zunächst an Bleioxyd gebunden, und der wohl ausgewaschene Niederschlag wie oben durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Durch Verdunsten der abfiltrirten sauren Lösung kann sie bis zu einem specifischen Gewichte von 1,015 gebracht werden. Sie ist in diesem Zustande völlig farblos, färbt sich aber, wenn man sie weiter abzudampfen versucht. In flachen Schaalen der Luft ausgesetzt krystallirt daraus die Säure in klaren vierseitigen Prismen. Sie ist geruchlos, besitzt einen stark sauren Geschmack, röthet Lackmus; sie bedarf 2 Th. Wasser von 12,5° C. zur Auflösung.

Die achilleasauren Salze durch Neutralisation der Säure mit den Basen oder kohlensauren Basen gewonnen, reagiren neutral, die der

[1]) Ann. de Chimie et de Phys. T. 68, p. 382.
[2]) Annalen der Chemie Bd. 58, S. 31.

Alkalien haben einen salzigen Geschmack, sind in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich. Sie werden alle durch essigsaures Bleioxyd gefällt, während die freie Säure nur mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag erzeugt. Das Kali-, Natron- und Kalksalz krystallisiren in mehr oder weniger deutlichen Formen, das Ammoniak- und Talkerdesalz trocknen zu einer amophen Masse ein. Das Chininsalz soll in schönen sternförmig gruppirten Krystallen erhalten werden, wenn man die wässrige Lösung mit Alkohol vermischt, damit aufkocht und langsam erkalten lässt, wobei die Flüssigkeit sich ganz mit jenen Krystallen erfüllt. Es besitzt ein bittern Geschmack und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. *H. K.*

Achillein, bittere extractartige Materie, von unbekannter Zusammensetzung, welche in der Schafgarbe (*Achillea Millefolium*) enthalten ist; von Zanon beschrieben, aber nicht genauer untersucht. Ein starkes Decoct von dem im September gesammelten Kraute der Pflanze wird zur Neutralisation der freien Säure mit Kalkmilch gesättigt, durch Thierkohle entfärbt, und die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Dieses Extract wird darauf mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung filtrirt und durch Destillation vom Alkohol befreit, der trockne Rückstand im Wasser gelöst und dieses wiederum im Wasserbade abgedampft. Es bleibt eine harte extractartige Masse von gelbbrauner Farbe, eigenthümlichem Geruch und bitterm Geschmack zurück, welche das reine Achillein seyn soll. Es zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und erweicht, löst sich leicht im Wasser mit goldgelber Farbe, färbt Lackmuspapier nicht. Von Alkohol wird es nicht in der Kälte, aber in der Siedhitze gelöst. Auch in Aether ist es an und für sich unlöslich, doch ertheilen einige Tropfen irgend einer Säure dem Achillein die Eigenschaft, sich leicht in Aether zu lösen, und daraus durch Alkohol oder Wasser nicht wieder gefällt zu werden. Chlor zerstört die Farbe der in Wasser gelösten Substanz augenblicklich. Auch Ammoniak löst es auf; wird diese Lösung der Luft ausgesetzt, bis das Ammoniak verdunstet ist, so fällt daraus eine flockige Masse nieder, welche im Wasser schwerer löslich ist, als Achillein. Es soll sich mit Vortheil gegen Fieber anwenden lassen. *H. K.*

Aci-Chloride. Nach Analogie der basischen Chloride vereinigen sich auch Säuren mit den derselben Oxydationsstufe entsprechenden Chloriden zu eigenthümlichen Chlorverbindungen, welche Berzelius unter dem allgemeinen Ausdruck „Aci-Chloride“ zusammenfasst, und die durch Anhängung der Endung Aci-Chlorid, Aci-Bichlorid, Biaci-Chlorid u. s. w. an den Namen des betreffenden Radikals unterschieden werden, je nachdem ein, zwei, drei oder mehr Atome der Säure mit einem oder mehreren Atomen des Chlorids verbunden sind. So bezeichnet Kohlen-Aci-Chlorid die unter dem Namen Phosgengas bekannte Verbindung von 1 Aeq. Kohlensäure mit 1 Aeq. Kohlensuperchlorid, ferner Chrom-Biaci-Chlorid eine Verbindung von 2 Aeq. Chromsäure mit 1 Aeq. Chromsuperchlorid, endlich Oxal-Aci-Quinquechlorid eine Verbindung von 1 Aeq. Oxalsäure mit 5 Aeq. Kohlensesquichlorid.

Nach Berzelius hat man hauptsächlich zwei Arten der Aci-Chloride zu unterscheiden. Die eine Classe enthält das Chlorid nach Art der Salze wie eine Basis mit der Säure verbunden; die meisten dieser Verbindungen sind wasserfrei und werden durch Wasser oder Alkalien in der

Regel in der Weise zersetzt, dass das Chlorid sein Chlor gegen Sauerstoff austauscht, und sich dann in die entsprechende Sauerstoffsäure verwandelt. Bekannte Beispiele der Art sind das schon genannte Chrom-Biaci-Chlorid, das Schwefel-Biaci-Chlorid, Kohlen-Aci-Chlorid etc. — Die zweite Classe der Aci-Chloride ist dadurch charakterisirt, dass sie die Chlorverbindung mehr wie einen Paarling an die Säure gebunden enthält. Sie werden daher nicht durch Wasser und die meisten auch nicht durch Alkalien zersetzt. Die dahin gehörenden Verbindungen sind wiederum zweifacher Art; bei den einen sind die sauren Eigenschaften der Säure durch Aufnahme des Paarlings nicht geändert, wie beim Oxal-Aci-Chlorid: $C_2Cl_3 . C_2O_3$ (der Chloressigsäure). Die anderen sind neutrale indifferente Körper; als Prototypen dieser letzten Art können das Oxal-Aci-Quinquechlorid: $5\ C_2Cl_3 . C_2O_3$ (Perchloräther) und das Oxal-Aci-Trichlorür $3\ C_2Cl_2 . C_2O_2$ (Malaguti's Chloroxethose) angesehen werden.

Die Ansichten der Chemiker über die chemische Constitution der obigen von Berzelius als Aci-Chloride betrachteten Verbindungen sind getheilt. Viele sehen sie als wahre Oxyde an, in denen ein oder mehrere Aequivalente Sauerstoff durch eben so viele Chloraequivalente vertreten sind. Dieser Vorstellungsweise zu Folge würde das Kohlen-Aci-Chlorid eine der Kohlensäure analog zusammengesetzte Verbindung seyn, die anstatt 1 Aeq. Sauerstoff 1 Aeq. Chlor enthält, und ihrer rationellen Zusammensetzung die Formel $C\begin{cases}O\\Cl\end{cases}$ entsprechen. Auf gleiche Weise lässt sich die Zusammensetzung des Chrom-Biaci-Chlorids durch die rationelle Formel $Cr\begin{cases}O_2\\Cl\end{cases}$, die des Acetyl-Aci-Bichlorids durch $Ac\begin{cases}O_2\\Cl\end{cases}$ ausdrücken. Man hat sie daher mit dem Namen Oxychloride bezeichnet.

Gegen diese unstreitig weit einfachere Betrachtungsweise sind von Berzelius (Lehrbuch der Chemie, fünfte Aufl. Bd. I. S. 490) Einwände mehrfacher Art erhoben, und es ist dadurch dieser Gegenstand zu einer Streitfrage geworden, welche gegenwärtig noch nicht als entschieden angesehen werden kann, wennschon eine gröfsere Summe von Argumenten die letzteren Ansicht zu unterstützen scheint. Vielleicht liegt auch hier die Wahrheit in der Mitte, und wahrscheinlich wird man sich in Zukunft dahin einigen, dass beide Verbindungsarten, die der Aci-Chloride sowohl wie die der Oxychloride neben einander bestehen. Als wahre Aci-Chloride dürften das kakodylsaure Kakodylsuperchlorid: $KdCl_3 . 2\ KdO_3 + 6$ aq. und einige wenige andere, als Oxychloride dagegen die meisten der durch Wasser und Alkalien so leicht in die entsprechenden Säuren zerlegbaren wasserfreien Verbindungen zu betrachten seyn, denen das Chrombioxychlorid, Acetyloxybichlorid u. a. angehören.

Gegen die Existenz solcher Oxychloride überhaupt ist von Berzelius der Einwand erhoben, dass das Chrombioxychlorid und ähnliche zusammengesetzte Verbindungen sich nicht mit Basen zu Salzen vereinigen, und nicht die Eigenschaften der Säuren besitzen, die sie zeigen müssten, wenn das Chlor darin wirklich die Rolle des Sauerstoffs spielte. Wenn man indess die merkwürdigen Substitutionserscheinungen ins Auge fasst, denen wir bei den organischen Verbindungen so häufig begegnen, so findet sich, dass überall, und selbst da, wo der chemische Charakter der einzelnen Elemente so sehr in den Hintergrund tritt, wie es bei den Paarlingen der organischen Radikale meistens der Fall ist, die Substitutionsproducte in ihrem chemischen Verhalten von der primären Verbindung

mehr oder weniger abweichen. Wie wenig z. B. die Basicität des Anilins von der die durch Brom ersetzbaren Wafferstoffaequivalente enthaltenden Atomgruppe abhängig ist, ergiebt sich eben daraus, dass dem Anilin seine basischen Eigenschaften erhalten werden, selbst wenn 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Brom substituirt sind; aber dennoch vermag auch hier das Brom nicht ganz die Rolle des Wasserstoffs zu spielen; der Einfluss seines chemischen Charakters macht sich selbst hier geltend, indem schon das Bibromanilin eine schwächere Basis ist als das Bromanilin, das Tribromanilin gar keine basischen Eigenschaften mehr besitzt. Es kann daher nicht befremden, dass in den Fällen, wo ein solches Element wenn es den Charakter einer Verbindung in dem Maafse bedingt, wie das dritte Sauerstoffatom der Schwefelsäure, durch ein anderes z. B. Chlor, vertreten wird, beide Verbindungen so verschieden sind, wie das Schwefelbioxychlorid von der Schwefelsäure oder das Kohlenoxychlorid von der Kohlensäure. Uebrigens liefert die von Wurtz entdeckte Schwefelphosphorsäure: $3\,HO\,.\,P\left\{\begin{matrix}S_2\\O_3\end{matrix}\right.$ auch davon ein Beispiel, dass die Acidität und Sättigungscapacität einer Säure nicht nothwendig durch solche Vertretungen vernichtet werden; denn jene Schwefelphosphorsäure sättigt gleich der normalen Phosphorsäure 3 Atome Basis, obschon sie 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Schwefel substituirt enthält.

Ein zweites Argument gegen die Annahme von Oxychloriden ist der Zusammensetzung des Schwefel-Quinquaci-Chlorids: $S\text{Cl}_3\,.\,5SO_3$ entnommen, für welche Verbindung Berzelius eine ähnliche Betrachtungsweise, als der Formel des Schwefelbioxychlorids zu Grunde liegt, nicht für anwendbar hält. Seine Zusammensetzung dürfte indessen in der Formel: $S\left\{\begin{matrix}O_2\\\text{Cl}\end{matrix}\right.\,.\,SO_3$ einen viel einfacheren Ausdruck finden, der zugleich seiner Entstehung aus Chlorschwefel und Schwefelsäure eine durchaus ungezwungene und völlig befriedigende Erklärung verleiht. Die von Rose entdeckte Verbindung, welche man durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure in der Kälte auf Chlorkalium erhält, und welche man nach der Formel $K\text{Cl}\,.\,2\,SO_3$ zusammengesetzt betrachtet hat, kann als das Kalisalz jener Schwefelbioxychlorid-Schwefelsäure $= KO\,.\,S\left\{\begin{matrix}O_2\\\text{Cl}\end{matrix}\right.\,.\,SO_3$ angesehen werden.

Berzelius führt ferner bei Begründung seiner Ansichten über die rationelle Zusammensetzung der Aci-Chloride als Hauptstütze die Thatsache an, dass in dem Chrom-Biaci-Chlorid das Chromsuperchlorid durch andere Chlorverbindungen ersetzt werden kann, und stützt sich dabei auf das von Peligot entdeckte Kalisalz, welches man durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf eine Lösung von zweifach chromsaurem Kali krystallisirt erhält, und welches sich als eine Verbindung von 1 At. Chlorkalium mit 2 At. Chromsäure betrachten lässt. Die vermuthete Analogie ergiebt sich durch folgende Zusammenstellung ihrer rationellen Formeln:

$Cr\text{Cl}_3\,.\,2\,CrO_3$ — Chrom-Biaci-Chlorid.
$K\text{Cl}\,.\,2\,CrO_3$ — zweifach chromsaures Chlorkalium.

Dieser Vorstellungsweise und der über die Constitution des Chrom-Biaci-Chlorids daraus hergeleiteten Folgerungen stellt sich indessen die Unwahrscheinlichkeit der Annahme entgegen, dass Chromsuperchlorid und Chlorkalium einander vertreten können. Ferner ist es weder geglückt,

das zweifach chromsaure Chlorkalium aus dem Chrom-Biaci-Chlorid direct herzustellen, noch liegt aufser jener supponirten Zusammensetzung eine andere Thatsache vor, welche auf eine derartige Beziehung zwischen beiden schliefsen lässt. Endlich ist es schwierig zu verstehen, wie 2 Atome einer so starken Säure, wie die Chromsäure, sich mit einem neutralen Salze zu einer abermals neutralen Verbindung vereinigen mögen. Diesen Erwägungen gegenüber gewinnt die Vorstellung, dass das Salz von Peligot ein Kaliumoxydsalz sey, dessen Säure aus Chrombioxychlorid mit Chromsäure gepaart bestehe $= KO . (Cr\begin{cases}O_2\\Cl\end{cases}) CrO_3$ um so mehr an Wahrscheinlichkeit, als sie nicht nur die Entstehungs- und Zersetzungsweise desselben auf die einfachste Weise ohne Schwierigkeiten interpretirt, sondern auch alle jene Bedenken vollständig beseitigt. Die Chrombioxychlorid-Chromsäure findet einerseits ein Analogon in der Oxaminsäure, wenn man deren Zusammensetzung durch die rationelle Formel $(C_2\begin{cases}O_2\\Ad\end{cases}) C_2O_3$ ausdrückt, andererseits reiht sich ihr noch die bereits erwähnte Rose'sche Verbindung $KO . (S\begin{cases}O_2\\Cl\end{cases})SO_3$ an.

Eine andere Schwierigkeit liegt bei der Annahme dieser Art von Aci-Chloriden in der Entstehungsweise des Benzamids aus dem Benzoyl-Biaci-Chlorid ($BzCl_3 . 2\,BzO_3$).

Es giebt Ansichten in der Chemie, deren Unrichtigkeit sich nicht geradezu beweisen lässt, die aber so sehr den Stempel der Unwahrscheinlichkeit an sich tragen, dass man sie gern verlässt, wenn sich eine andere, einfachere Erklärung darbietet. Dieser Vorwurf trifft im vollsten Maafse die Interpretation der Umwandlung des Benzoyl-Biaci-Chlorids durch Ammoniak in Benzamid, für welches, wie die Analogie mit dem Oxamid aufser Zweifel stellt, die rationelle Formel: $Bz\begin{cases}O_2\\Ad\end{cases}$ oder, mit Berzelius, $Ad . BzO_2$ angenommen werden muss. Denn abgesehen davon, dass die Bildungsweise des Benzamids sich weit entfernt von den Metamorphosen, welche das Benzoyl-Biaci-Chlorid bei dem Uebergange in die entsprechende Schwefel- oder Cyanverbindung erleidet, so setzt dieselbe einen so complicirten und abnormen Zersetzungsprocess voraus, wie die organische Chemie gewiss kaum einen zweiten aufzuweisen hat. Betrachtet man dagegen das sogenannte Chlorbenzoyl als Benzoylbioxychlorid, so schliefst sich das Benzamid in seiner Zusammensetzung nicht nur eng an jene Verbindung an, sondern seine Entstehung bedarf auch gar keiner weiteren Erklärung mehr; ihre Formeln $Bz\begin{cases}O_2\\Cl\end{cases}$ und $Bz\begin{cases}O_2\\Ad\end{cases}$ allein geben über ihre gegenseitigen Beziehungen die genügendste Rechenschaft.

Schliefslich verdient hervorgehoben zu werden, dass die Natur der unlängst entdeckten Schwefelphosphorsäure, welche als dreibasische Phosphorsäure angesehen werden kann, deren Sauerstoff zu zwei Fünftel durch Schwefel vertreten ist: $3\,HO . P\begin{cases}S_2\\O_3\end{cases}$, es gänzlich unmöglich macht, sie nach Art der Aci-Chloride als eine Verbindung von Phosphorsäure mit dem entsprechenden Sulfid zu betrachten. Wollte man, dieser Betrachtungsweise folgend, die obige Formel verfünffachen, und die Zusammensetzung der Verbindung durch die Formel $2\,PS_5 . 3\,PO_5$ ausdrücken, so würde zugestanden werden müssen, dass 1 Atom dieser

Säure 15 Atome Basis sättige, was offenbar gänzlich ausser dem Bereich der Wahrscheinlichkeit liegt.

Die zweite Classe der Aci-Chloride, welche Berzelius unterscheidet, enthält das Chlorid nicht wie eine Basis, sondern mehr wie einen Paarling mit der Sauerstoffsäure innig verbunden. Die dahin gehörenden Verbindungen sind zweifacher Art. Bei den einen sind die sauern Eigenschaften der Säure durch Aufnahme des Paarlings nicht geändert, wie bei der sog. Chloroxalsäure: $C_2\dot{C}l_3 . C_2O_3$; die anderen sind dagegen meist neutrale indifferente Körper. Als Prototypen der letzteren Art können der Perchloräther, (Berzelius's Oxal-Aci-Quinquechlorid $= 5\,C_2\dot{C}l_3 . C_2O_3$) und Malaguti's Chloroxethose $C_4\dot{C}l_3O$, (Berzelius's Oxal-Oxy-Trichlorür: $3\,C_2\dot{C}l_2 . C_2O_2$) angesehen werden. Ueber die rationelle Zusammensetzung dieser Körperclasse sind die Ansichten fast noch mehr getheilt, wie über die erstere Art der Aci-Chloride, und es ist durch die neuesten Untersuchungen mehr als wahrscheinlich geworden, dass jene Chloroxalsäure, das Oxal-Aci-Quinquechlorid, und das Oxal-Aci-Trichlorür in ihrer chemischen Constitution denjenigen Verbindungen, woraus sie entstanden sind, viel näher stehen, als jene Betrachtungsweise anzunehmen erlaubt. Je weniger es einem Zweifel unterliegt, dass die Chloroxalsäure eine der Essigsäure analoge Zusammensetzung hat, dass sie als Sauerstoffverbindung des gepaarten chlorhaltigen Radikals $(C_2\dot{C}l_3)\hat{}C_2$ zu betrachten ist, und je bestimmter die Entstehungsweise und das chemische Verhalten des Perchloräthers und der Chloroxethose, so wie namentlich ihre verwandtschaftlichen Beziehungen zur Chloressigsäure darauf hinweisen, dass erstere das Oxybichlorid, letztere das Oxyd des nämlichen gepaarten Radikals ist, desto unsicherer und zweifelhafter wird auch die Existenz dieser zweiten Classe von Aci-Chloriden.

Mit den Endungen Aci-Bromide, Aci-Sulphide etc. bezeichnet Berzelius die den Aci-Chloriden entsprechenden Verbindungen der Sauerstoffsäuren mit dem ihrer Oxydationsstufe correspondirenden Bromid, Sulfid etc. desselben Radikals. Berzelius nimmt ferner an, dass sich die Aci-Chloride wiederum mit den Aci-Sulfiden u. a. zu neuen chemischen Verbindungen vereinigen können; ein Beispiel der Art liefert der sogenannte *éther chlorosulfuré*, der nach ihm als eine Verbindung von Acetyl-Aci-Bichlorid mit Acetyl-Aci-Bisulfid ($2\,Ac\dot{C}l_3 . AcO_3 + 2\,AcS_3 . AcO_3$) betrachtet werden muss. Nach derjenigen Ansicht, welche eine Vertretung des Sauerstoffs durch Chlor, Schwefel etc. gestattet, ist jene Verbindung als Acetyloxysulfochlorid $= Ac\begin{cases}O\\S\\\dot{C}l\end{cases}$ anzusehen. Welche von beiden Ansichten die richtige sey, lässt sich gegenwärtig nicht entscheiden. Jedenfalls scheint die letztere, schon als die einfachere, den Vorzug zu verdienen. *H. K.*

Acidimetrie. Das Wichtigste, was über diesen Artikel dem im ersten Bande Enthaltenen hinzuzufügen wäre, findet sich im zweiten Bande, Art. Essigfabrikation S. 1012 u. ff. bereits angegeben. Die Prüfung der wässrigen Säuren auf ihren Gehalt an wasserfreier durch das specif. Gewicht sind aufserordentlich trügerisch, aber sehr leicht und schnell mit dem Aräometer auszuführen; es finden sich desshalb auch für die einzelnen im Handel häufig und in verschiedener Concentration vorkommenden Säuren Tabellen, welche ihren Procentgehalt an wasserfreier Säure nebst den entsprechenden specifischen Gewichten angeben.

Leider ist aber gerade diese mangelhafte Prüfungsweise Veranlassung geworden, dass z. B. die Salpetersäure häufig durch salpetersaures Natron verfälscht wird, was natürlich ein höheres specifisches Gewicht bewirkt, und dadurch die Prüfung mit dem Aräometer gänzlich ungenügend erscheinen lässt. Statt den Gehalt der zu prüfenden Säuren durch die Menge kohlensauren Natrons oder Kalis, welche sie zu sättigen vermögen, bestimmen zu wollen, kann man natürlich auch eine gewogene Menge der Säure mit verdünntem Aetzammoniak, dessen Stärke man genau kennt, neutralisiren, wobei die genaue Beobachtung des Sättigungsgrades leichter wegen Abwesenheit der Kohlensäure gelingt. Man bedarf dazu nur eines Maafskännchens, wie Bd. I. Taf. 1, Fig. 18 gezeichnet ist, oder einer in 100 gleiche Theile getheilten Röhre. Ist das specifische Gewicht des Ammoniaks, welches man zu den Proben verwenden will, genau bekannt, so darf man nur das absolute Gewicht des Ammoniaks ermitteln, welches in der Röhre Platz findet, um zu berechnen, wie viel einer jeden Art wasserfreier Säure nöthig ist, um die ganze Menge des Ammoniaks zu sättigen. Die im Bd. II. S. 1015 gegebene Tabelle wird hierbei sehr nützlich seyn. Man habe z. B. Aetzammoniak von 0,9593 specif. Gewicht, so zeigt die Tabelle, dass darin 10 Procent Ammoniak enthalten sind. Fasst die Maafsröhre 4 Loth Aetzammoniak, so sind darin $^4/_{10}$ Loth reines Ammoniak enthalten. Man setzt dann die Gleichung an: das Aequivalentgewicht des Ammoniaks verhält sich zu dem Aequivalentgewicht der zu prüfenden Säure im wasserfreien Zustande, wie 0,4 das Gewicht des Ammoniaks, welches in der die 100 Abtheilungen der Maafsröhre füllenden Flüssigkeit enthalten ist, zu der Menge der Säure, welche man anwenden muss, wenn die verbrauchten Grade der Aetzammoniakflüssigkeit sogleich in Procenten den Gehalt an wasserfreier Säure ausdrücken sollen.

Das Aequivalentgewicht des Ammoniaks ist 213, das der wasserfreien Schwefelsäure 500, man muss also 500 durch 213 dividiren, das Product mit der den reinen Ammoniakgehalt ausdrückenden Zahl, in obigem Beispiel mit $^4/_{10}$ multipliciren, um, in Lothen ausgedrückt, die Menge der Schwefelsäure zu erfahren, welche man zur Prüfung abwägen muss:

$$213 : 500 = 0{,}4 : x;\ x = 0{,}9388.$$

Verbrauchte man nun von der Aetzammoniakflüssigkeit in der Röhre, um 0,9388 Loth Schwefelsäure zu sättigen, nur 57 Maafstheile statt der 100, so würde die Schwefelsäure nur 57procentig seyn, d. h. sie enthielte in 100 Theilen 57 Theile wasserfreie Säure und 43 Theile Wasser.

Will man irgend eine andere Säure prüfen, so braucht man nur bei obiger Berechnung der anzuwendenden Menge an die Stelle des Atomgewichts der Schwefelsäure das der betreffenden Säure zu setzen.

Auf diese Weise bedarf man nur einer Waage und einer einzigen in beliebige gleiche 100 Theile getheilten Röhre, um mit jeder gegebenen Aetzammoniakflüssigkeit, deren specif. Gewicht man kennt, den Säuregehalt aller Säuren zu ermitteln. Einige Tropfen Lackmus in die zu prüfende Säure gegossen, lassen leicht den Moment der Sättigung erkennen.

Genauer als diese Methode, aber auch etwas umständlicher, ist die von Will und Fresenius angegebene. Sie gründet sich darauf, dass wenn eine stärkere Säure mit überschüssigem, doppelt-kohlensaurem Natron oder Kali versetzt wird, durch jedes Aequivalent der zu prüfenden Säure zwei Aequivalente Kohlensäure ausgetrieben werden und in

Gasform entweichen. Der entstehende Verlust wird also jedesmal zwei Aequivalente Kohlensäure für ein Aequivalent der wasserfreien geprüften Säure betragen. Man darf dann nur die Gleichung ansetzen: zwei Aequivalente Kohlensäure ($2 \times 275 = 550$) verhalten sich zu der Menge der entwichenen Kohlensäure, wie das Aequivalentgewicht der zu prüfenden Säure zu der Menge wasserfreier Säure, welche in der angewendeten verdünnten Säure enthalten war. Multiplicirt man die so gefundene Zahl mit 100 und dividirt mit der Zahl, welche die Menge der zur Prüfung angewendeten Säure angiebt, so erhält man, in Procenten ausgedrückt, die Menge der wasserfreien Säure in der geprüften Flüssigkeit. Gesetzt, man habe 15 Grm. einer wasserhaltigen Schwefelsäure abgewogen und 1,3 Grm. Kohlensäure wären entwichen, so würde man rechnen:

$$550 : 1{,}3 = 500 : x;\ x = \frac{1{,}3 \times 500}{550} = 1{,}1818.$$

Die abgewogenen 15 Grm. verdünnter Schwefelsäure hätten also 1,18 Grm. wasserfreie enthalten:

$$15 : 1{,}18 = 100 : x;\ x = \frac{1{,}18 \times 100}{15} = 7{,}87.$$

Die Säure enthielte sonach 7,87 Procent wasserfreier Säure.

Um bei diesem Verfahren der Rechnung ganz überhoben zu seyn und durch das Gewicht der entwichenen Kohlensäure direct den Procentgehalt der zu prüfenden Säure an wasserfreier ausgedrückt zu erhalten, darf man nur folgende Gewichtsmengen von den verschiedenen genannten Säuren wählen:

| | | |
|---|---|---|
| Schwefelsäure | = | 0,911 |
| Salpetersäure | = | 1,23 |
| Salzsäure | = | 0,83 |
| Citronsäure | = | 1,32 |
| Weinsäure | = | 1,50 |
| Essigsäure | = | 1,16. |

Man findet diese Zahlen durch folgende Betrachtungsweise: Zwei Aequivalente Kohlensäure entsprechen einem Aequivalent der zu untersuchenden Säure, wie viel muss von letzterer genommen werden, wenn die entweichende Kohlensäure 1,0 Grm. betragen soll. Um also z. B. die bei Schwefelsäure ($SO_3 = 500$) anzuwendende Menge zu erfahren, setzt man an

$$2 \times 275 : 500 = 1{,}0 : x;\ x = 0{,}909.$$

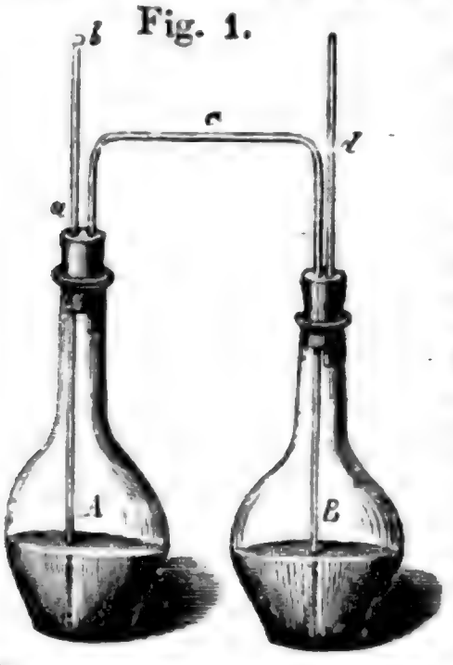
Wendet man hiernach 0,909 Grm. Schwefelsäure an, so wird die Anzahl von Centigrammen, welche man als Verlust durch Entweichen der Kohlensäure findet, den Procentgehalt der Säure an wasserfreier Säure ausdrücken. Ist die Säure so verdünnt, dass man eine für genaues Wiegen ungenügende Menge von Kohlensäure erhalten würde, so wendet man die 2, 3 ... 10 ... 100fache Menge der oben angegebenen Zahlen an und dividirt dann die Zahl, welche den Verlust in Centigrammen angiebt mit derjenigen, welche angiebt, wie viel mal man die normale Menge zu dem Versuch genommen hat. Wendet man z. B. officinelle Schwefelsäure (1 Gewichtstheil englische Schwefelsäure mit 5 Gewichtstheilen Wasser verdünnt) an, so wird man zweckmäfsig das 10fache der oben angegebenen Menge, also 9,09 Grm. abwiegen, um zwischen 1 und 2 Grm. Kohlensäure auszutreiben.

Das Verfahren bei dieser Prüfungsweise ist folgendes: Vor allem

muss man sich vollkommen doppelt-kohlensaures Natron verschaffen, denn das im Handel vorkommende ist selten ganz frei von einfach kohlensaurem. Die in den Apotheken gebräuchliche Prüfungsweise mit Quecksilbersublimat ist nicht genau genug, denn auch nach Zusatz einer geringen Menge einfach kohlensauren Natrons zu doppelt-kohlensaurem entsteht dadurch von Anfang immer nur eine weifse Trübung. Man muss es daher auf eine andere Weise prüfen, indem man, ohne das Salz vorher auf einen bestimmten Zustand der Trockenheit zu bringen, zwei gleiche Portionen abwägt, in der einen den Kohlensäuregehalt auf die in dem Artikel Alkalimetrie (Supplement) genauer beschriebene Methode bestimmt, die andere aber in einem Platintiegel glüht. Das Gewicht des beim Glühen übrigbleibenden kohlensauren Natrons muss sich zu dem der gefundenen Kohlensäure verhalten wie das Aequivalentgewicht des einfach kohlensauren Natrons = 666 zu zwei Aequivalentgewichten Kohlensäure = 550. Bei gleicher Prüfungsweise von doppelt-kohlensaurem Kali muss sich der Rückstand zu der entwichenen Kohlensäure wie 865 : 550 verhalten. Findet man merklich abweichende Zahlen, so ist das Salz zu verwerfen. Das käufliche doppelt-kohlensaure Natron ist selten rein genug, man prüft es mit Sublimatlösung, und wenn es sich hier als probehaltig zeigt, d. h. nur einen weifsen Niederschlag gibt, so zerreibt man es zu einem gleichmäfsigen Pulver und übergiefst es mit seinem gleichen Gewicht kalten destillirten Wassers, womit man es 24 Stunden stehen lässt, wirft es dann auf einen Trichter, spült es noch einigemal mit wenig kaltem Wasser ab, lässt es abtropfen und an der Luft trocknen, ohne Anwendung von Wärme.

Man wiegt in dem Kölbchen *A* Fig. 1. die erforderliche Menge der zu prüfenden Säure genau ab, was man leicht bewerkstelligt, wenn man die Waagschaale, auf welcher das Gefäfs steht, mit dem Finger niederdrückt, und sobald man fühlt, dass das Gleichgewicht beinahe hergestellt ist, nur noch tropfenweise zugiefst, bis die Schaale eben sinkt, dann aber durch Eintauchen eines dünnen Glasstabes den Ueberschuss herausnimmt. Ist die zu prüfende Säure concentrirt, so setzt man Wasser hinzu, im Allgemeinen so viel, dass $^1/_4$—$^1/_3$ des Kölbchens davon angefüllt wird. Man bringt nun in eine etwa 1 Zoll lange abgesprengte, mit einem etwas auswärts gebogenen Rande versehene Reagenzröhre, welche nicht weiter seyn darf, als dass sie leicht durch den Hals des Kolbens geht, doppelt-kohlensaures Natron, drückt dieses mit einem Holz- oder Glasstabe fest ein, bindet einen Seidenfaden unter dem Rande fest und lässt es daran in den Kolben hinab, jedoch so, dass die Säure noch nicht mit dem Natron in Berührung kommen kann; man hält den Faden fest, indem man den Kork eindrückt. Dieser Kork trägt eine gerade Röhre *a*, welche bis in die zu prüfende Flüssigkeit reicht, an ihrem oberen Ende aber durch ein Wachspröpfchen verschlossen ist, ferner eine zweite Röhre *c*, die eben nur durch den Kork geht, zweimal rechtwinklig gebogen ist und mit ihrem langen Schenkel in die concentrirte Schwefelsäure des Kölbchens *B* reicht, welches mittelst seines Korkes,

Fig. 1.



der noch ein zweites, durch denselben eben hindurchgehendes Röhrchen *d* trägt, fest mit dem Kolben *A* verbunden ist, sobald die Körke in die Kolbenhälse eingedreht werden. In diesem Zustande tarirt man den ganzen Apparat, lüftet den Kork auf *A*, so dass der Seidenfaden rutschen und das Röhrchen mit kohlensaurem Natron in die zu prüfende Säure fallen kann, und dreht den Kork rasch wieder fest ein. Die augenblicklich sich entwickelnde Kohlensäure kann nur durch die concentrirte Schwefelsäure hindurch entweichen, wobei sie vollständig getrocknet wird. Hört die Entwickelung auf, was man daran sieht, dass keine Blasen mehr beim Umschütteln entweichen, so taucht man das Kölbchen *A* bis an den Hals in ein mit nicht über 50°—60° warmen Wasser gefülltes Glas, so lange, bis die neu entstandene Gasentwickelung vollständig aufgehört hat, lüftet das Wachspröpfchen, damit die Schwefelsäure nicht zurücksteigen kann, nimmt den Apparat aus dem heifsen Wasser, trocknet ihn ab, und saugt durch das Röhrchen *d* so lange Luft, bis man keine Kohlensäure mehr schmeckt. Sobald er vollständig abgekühlt ist, bringt man ihn wieder auf die Waage, deren eine Schaale die vorher erhaltene Tara trägt. Die Menge der Gewichte, welche man dem Apparate zulegen muss, um das Gleichgewicht wieder herzustellen, zeigt die Quantität der entwichenen Kohlensäure an. Man muss jederzeit nach Beendigung des Versuches ein Stückchen blaues Lackmuspapier in das Kölbchen werfen, um sich zu überzeugen, ob dieses nicht mehr geröthet wird, ob alle Säure gesättigt worden ist. Wäre dies nicht der Fall, so dürfte man nur noch ein zweites Röhrchen mit doppelt-kohlensaurem Natron hineinwerfen, nachdem man die Tara desselben der des Apparates zugelegt hat, und genau, wie erst beschrieben, verfahren. Einfach kohlensaures Natron kann schon deshalb nicht als Ersatz für das doppelt-kohlensaure Salz gewählt werden, weil sich während der Operation doppelt-kohlensaures Salz bilden würde, aus dem selbst beim Kochen der Lösung das zweite Aequivalent Kohlensäure nur unvollständig ausgetrieben wird, was offenbar einen grofsen Verlust zur Folge hat.

Methoden, welche nur bei der Prüfung einzelner Säuren Anwendung finden können, wie die von Pelouze für Salpetersäure angegebene, nach welcher die Menge der Salpetersäure dadurch ermittelt wird, dass man allmälig zu einem Ueberschuss von Eisenchlorür, dessen Gewicht man genau kennt, indem man das Eisen als feinen Draht vor dem Auflösen wog, nach dem Kochen mit der Salpetersäure oder der salpetersauren Verbindung so lange von einer titrirten Lösung übermangansauren Kalis hinzusetzt, bis das Eisenoxydul vollständig in Oxyd verwandelt ist, oder wie die von Raewsky auf Phosphorsäure durch essigsaures Eisenoxyd, oder wie die von Chromsäure nach Schwarz u. s. w., sind bei den einzelnen Artikeln, welche von der Bestimmung dieser Säure handeln, nachzusehen. *V.*

Ackerquellsäure
Ackersäure
Ackersatzsäure
} s. Humus.

Aconitsäure s. Equisetsäure Bd. II. S. 955.

Acrol s. Acrolein.

**Acrolein** (Acrol, Acryloxydhydrat), dem Aldehyd sehr nahe stehendes, durch trockne Destillation des Glycerins und Lipyloxyd haltiger Fette sich bildendes flüchtiges Oel, zuerst von Brandes [1]) beschrieben, von Redtenbacher [2]) genauer studirt. Empirische Formel: $C_6H_4O_2$.

Zusammensetzung (Redtenbacher):

| | | |
|---|---|---|
| 6 Aeq. Kohlenstoff | 450,7 | 64,3 |
| 4 Aeq. Wasserstoff | 49,9 | 7,1 |
| 2 Aeq. Sauerstoff | 200,0 | 28,6 |
| | 710,6 | 100,0 |

| | Specif. Gewicht. |
|---|---|
| $1\frac{1}{2}$ Vol. Kohlendampf | 1,24383 |
| 2 Vol. Wasserstoff | 0,13852 |
| $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff | 0,55281 |
| 1 Vol. Acroleindampf | 1,93516, |

Die Darstellung des Acroleins ist wegen seiner Flüchtigkeit, seines betäubenden Geruchs und der grofsen Oxydationsfähigkeit mit Schwierigkeiten verbunden. Alle Methoden liefern nur sehr geringe Ausbeute. Das zweckmäfsigste Verfahren ist, nach Redtenbacher, Destillation von Glycerin mit saurem schwefelsauren Kali oder wasserfreier Phosphorsäure. Beim Mischen des Glycerins mit letzterer erwärmt sich die Masse unter Ausstofsung von Acroleindämpfen von selbst. Gegen das Ende der Destillation wird sie zähe und zeigt grofse Neigung überzusteigen.

Das Destillat wird in einem mit der Retorte verbundenen Liebig'schen Kühlapparat, welcher in eine abgekühlte Vorlage luftdicht mündet, condensirt. Zur Ableitung der sich entwickelnden, mit Acroleindämpfen imprägnirten Gase geht aus der Vorlage eine lange Röhre in den Schornstein oder unter den Rost eines geheizten gut ziehenden Ofens. Es besteht aus einer wässrigen sauren Flüssigkeit, welche aufser aufgelöstem Acrolein, Acrylsäure und deren Zersetzungsproducte, und wenn man saures schwefelsaures Kali zur Darstellung angewandt hat, schweflige Säure enthält, und einer oben aufschwimmenden ölartigen Schicht von unreinem Acrolein.

Das ganze Destillat wird, um jene Säuren zu binden, mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat vermischt und nachher bei gelinder Wärme rectificirt, das Uebergehende über vollkommen neutralem Chlorcalcium entwässert und das Acrolein im Wasserbade davon abdestillirt. Redtenbacher schreibt vor, alle diese Operationen der Reihe nach in zusammenhängenden geschlossenen Apparaten vorzunehmen, so dass die Vorlage der ersten Destillation zum Destillirgefäfs der zweiten Operation dient u. s. f., und die ganze Vorrichtung mit Kohlensäure zu füllen, um die Sauerstoffabsorption des Acroleins aus der Luft und die Bildung von Acrylsäure zu verhindern.

Das Acrolein ist im reinen Zustande eine wasserhelle farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von einem höchst penetranten, Augen und Nase heftig afficirenden Geruch. Seine Dämpfe bewirken leicht Augenentzündung und in etwas gröfserer Menge eingeathmet Ohnmacht, ohne indess giftig zu seyn. Es besitzt einen beifsend brennenden Ge-

[1]) Archiv der Pharmacie Bd. 65.
[2]) Annalen der Chemie Bd. XLVII. S. 113.



Digitized by Google

schmack, siedet bei circa 52° C., ist leicht entzündlich und brennt mit heller weifser Flamme; es ist specifisch leichter als Wasser und bedarf davon etwa 40 Th. von 15° C. zur Auflösung. In Aether löst es sich leicht. Das durch den Versuch gefundene specif. Gewicht seines Dampfes ist = 1,897. Die wässrige Lösung, frisch bereitet, reagirt gleich dem reinen wasserfreien Acrolein neutral, aber dem Zutritt der Luft ausgesetzt, schon nach kurzer Zeit sauer. Das Acrolein zeigt in seinem chemischen Verhalten eine grofse Uebereinstimmung mit dem Aldehyd; es besitzt eine noch gröfsere Verwandtschaft zum Sauerstoff, und verwandelt sich in Folge eines reinen Oxydationsprocesses durch directe Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff in wasserhaltige Acrylsäure. Es kann daher als das Hydrat der niedern Oxydationsstufe des Acryls betrachtet werden. Seine rationelle Zusammensetzung wird durch die Formel: $HO.C_6H_3O$ oder in Uebereinstimmung mit den beim Acetyl und Acryl entwickelten Ansichten vielleicht richtiger durch die Formel $HO.(C_4H_3)^{\frown}C_2O_3$ ausgedrückt.

Die Bildung des Acroleins bei dem obigen Verfahren beruht auf einer blofsen Wasserentziehung des Glycerins durch die Phosphorsäure oder Schwefelsäure: $C_6H_7O_5 - 3\,HO = C_6H_4O_2$. Es entsteht auf gleiche Weise durch trockne Destillation aller Glycerinverbindungen und der lipyloxydhaltigen Fette: sein charakteristischer Geruch gewährt ein sehr sicheres Mittel, um auf die Gegenwart von Glycerin und Lipyloxyd zu schliefsen.

Das Acrolein geht nicht ohne Zersetzung Verbindungen mit andern Körpern ein und scheint noch unbeständiger zu seyn als Aldehyd. Chlor und Brom erzeugen damit unter Bildung von Chlor und Bromwasserstoffsäure einen schweren ätherartigen nicht näher studirten öligen Körper, von dem sich die letzten Antheile jener Säuren schwer entfernen lassen. Von concentrirter Schwefelsäure wird es geschwärzt und unter Ausgabe von schwefliger Säure völlig verkohlt.

Werden Auflösungen von Ammoniak und Acrolein in Aether vermischt, so verschwindet der Geruch des letzteren und ein weifser, nicht krystallinischer indifferenter Körper scheidet sich aus, welcher übrigens nicht näher untersucht ist. Nach Zusatz von Säuren kommt daraus der Acroleingeruch nicht wieder zum Vorschein. Salpetersäure bringt im Acrolein eine Art Verpuffung hervor, und erzeugt damit unter Ausgabe von Stickoxydgas Acrylsäure, Ameisensäure und Essigsäure.

Ueber die Veränderung des Acroleins durch salpetersaures Silberoxyd vergl. Acrylige Säure.

Disacryl, Disacron (Berzelius). Wenn Acrolein längere Zeit mit Wasser in Berührung ist, so setzt sich darin ein weifser flockiger, unkrystallinischer Körper ab, und das Wasser nimmt eine saure Reaction an.

Dieselbe Verbindung bildet sich auch, wenn man die flüchtigsten Producte der Destillation von Fetten mit Wasser stehen lässt; auch wenn reines wasserfreies Acrolein der Luft ausgesetzt wird, so verwandelt es sich häufig schon nach wenigen Augenblicken in jene weifse flockige Substanz. Eine analoge Veränderung erleidet es allmälig selbst in verschlossenen Gefäfsen, ohne dass ein anderer Körper hinzutritt.

Jene Substanz ist von Redtenbacher Disacryl genannt. Sie bildet, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet, ein lockeres unkrystallinisches, durch Reiben stark elektrisches, geschmack- und geruchloses Pulver, welches in Wasser, Alkohol, Aether, den ätherischen Oelen,

so wie in Säuren und Alkalien vollkommen unlöslich ist und auch, bis 100° erhitzt, unverändert bleibt. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel: $C_{10}H_7O_4$ ausgedrückt und unterscheidet sich daher von 2 Aeq. Acrolein durch den Mindergehalt des Kohlenwasserstoffs $C_2H$ oder des Radikals der Ameisensäure. In der wässrigen Flüssigkeit, woraus sich das Disacryl abgesetzt hat, sind aufser Acrylsäure noch Essigsäure und Ameisensäure enthalten. Ob der weifse flockige Körper, welcher sich in einem, reines Acrolein enthaltenden hermetisch verschlossenen Röhrchen aus jenem abscheidet, wenn es einige Zeit sich überlassen wird, mit dem aus der wässrigen Lösung sich niederschlagenden Disacryl identisch ist, wurde nicht ermittelt.

Eine andere dem Disacryl im Aeufseren sehr ähnliche Verbindung erhielt Redtenbacher einmal unter ähnlichen Verhältnissen und aus gleichen Substanzen, woraus jenes sich abzusetzen pflegt. Sie ist von ihm Disacrylharz genannt worden. Es bildet ein weifses unkrystallinisches, sehr schwierig zu trocknendes Pulver, schmilzt bei 100° C. zu einer durchsichtigen gelblichen Masse, und wird nach dem Erkalten spröde wie Harz. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und den Alkalien. Die alkoholische Lösung zeigt eine saure Reaction, und giebt mit Salzen der schweren Metalloxyde Niederschläge. Durch Wasser wird daraus das Harz, wie durch Säuren aus der Lösung in Alkalien unverändert gefällt. Es besteht aus $C_{20}H_{13}O_6$ und unterscheidet sich demnach von 2 At. Disacryl durch den Mindergehalt von 1 At. Wasser und 1 At. Sauerstoff. Von welchen Umständen seine Bildung abhängig ist, hat nicht ermittelt werden können. *H. K.*

Acryl, hypothetisches Radikal des Acroleins und der Acrylsäure. Formel: $C_6H_3$; Zeichen: Acr. Atomgewicht = 487,5. Hypothetisches Gewicht seines Gases = 2,6954.

Die Verbindungen des Acryls stimmen in ihrem chemischen Verhalten und Eigenschaften mit denen des Acetyls so nahe überein, dass man in beiden eine analoge Gruppirung der Atome vermuthen darf. In Uebereinstimmung mit der bei dem Acetyl über die Constitution desselben aufgestellten Hypothese lässt sich das Acryl als ein gepaartes Radikal betrachten, worin der Kohlenwasserstoff $C_4H_3$ mit 2 At. Kohlenstoff in gepaarter Verbindung enthalten ist = $(C_4H_3)\hat{}C_2$. Die Zusammensetzung der bis jetzt bekannten Acrylverbindungen würde dieser Betrachtungsweise gemäfs durch folgende Formeln auszudrücken sein:

| | |
|---|---|
| Acryl . . . . . | $(C_4H_3)\hat{}C_2$ |
| Acryloxydhydrat . . . | $HO.(C_4H_3)\hat{}C_2O$ = Acrolein. |
| (Acrylige Säure)? . . | $HO.(C_4H_3)\hat{}C_2O_2$ |
| Acrylsäurehydrat . . . | $HO.(C_4H_3)\hat{}C_2O_3$ |

*H. K.*

Acrylharze. Wenn man Acrolein mit einer concentrirten Lösung von kaustischem Kali oder mit Kalkhydrat zusammenbringt, so tritt eine lebhafte Reaction ein, der Acroleingeruch verschwindet, und an seine Stelle tritt, wie beim Aldehydharz, ein unangenehmer Zimmtgeruch. Dabei werden zwei nicht näher untersuchte Harze gebildet, von denen das eine, an Kali gebunden, sich im Wasser auflöst, das andere ungelöst zurückbleibt. Redtenbacher, welcher jene Beobachtung machte, nannte sie Acrylharze. Sie scheinen mit dem Disacryl isomer zu seyn.

*H. K.*



Digitized by Google

**Acrylige Säure.** Wird eine wässrige Auflösung von Acrolein mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so entsteht ein weifser käsiger Niederschlag, welcher sich beim Auswaschen oder beim Kochen, besonders nach Zusatz von ein paar Tropfen Ammoniak reducirt, ohne jedoch, wie bei der Aldehydreaction, einen Metallspiegel zu erzeugen. Die Flüssigkeit nimmt dabei den Geruch nach Essigsäure und Acrylsäure an. Redtenbacher vermuthet nicht ohne Grund, dass sich hierbei eine der acetyligen Säure entsprechende höhere Oxydationsstufe des Acryls bilde, eine Säure von der Zusammensetzung $\dot{H}O.C_6H_3O_2$. Die Entscheidung dieser Frage ist künftigen Untersuchungen vorbehalten. *H. K.*

## Acryloxydhydrat s. Acrolein.

**Acrylsäure.** — Acronsäure (Berzelius.) — Höchste Oxydationsstufe des Acrylradikals. Bis jetzt nur durch Oxydation des Acroleins erhalten, von Redtenbacher entdeckt.

Formel der wasserhaltigen Säure: $\dot{H}O.C_6H_3O_3$. Zeichen: $\dot{H}O.\overline{Acr}$. Aufser Verbindung mit Basen nur im wasserhaltigen Zustande bekannt. Sie ist isomerisch mit der Brenzgallussäure und Rutinsäure.

Zusammensetzung der wasserfreien Säure:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 6 Aeq. | Kohlenstoff | 450,7 | 57,2 |
| 3 „ | Wasserstoff | 37,5 | 4,7 |
| 3 „ | Sauerstoff | 300,0 | 38,1 |
| | | 788,2 | 100,0 |

Die wasserhaltige Acrylsäure entsteht, wie bereits beim Acrolein erwähnt worden ist, durch Oxydation desselben an der Luft. In reichlicherer Menge erhält man sie durch Behandlung desselben mit Silberoxyd. Redtenbacher benutzt dazu unreines Acrolein, wie man bei der Destillation von Fett gewinnt, und zwar die zwischen 40° — 60° C übergehenden Portionen des rectificirten Fettdestillats, nachdem sie über Chlorcalcium entwässert sind. Bei dem Zusammenbringen des Acroleins mit überschüssigem Silberoxyd tritt eine lebhafte Reaction und Erwärmung ein, in Folge deren das Acrolein gröfstentheils sich verflüchtigt. Das Gefäfs wird daher mit dem untern Ende eines Liebig'schen Kühlapparates verbunden, wordurch sich das abdestillirende Oel stets wieder condensirt und auf das Silberoxyd zurückfliefst, welches sich dabei in schwarzes metallisches Silber verwandelt, und die Glaswände mit einem Metallspiegel überzieht. Nach mehreren Tagen ist der Geruch des Acroleins verschwunden. Man fügt alsdann Wasser hinzu, und destillirt im Wasserbade, damit die zuvor mit dem Acrolein gemengten fremden flüchtigen Oele abdunsten. Zuletzt wird der Rückstand mit mehr Wasser aufgekocht, kochend heifs filtrirt, und im Dunkeln erkalten gelassen. Das in kaltem Wasser schwer lösliche acrylsaure Silberoxyd scheidet sich dabei in Drusen von blumenkohlartiger Form krystallinisch aus. Um die Acrylsäure aus diesem noch nicht ganz reinen Salze zu gewinnen, soll man es mit Schwefelwasserstoff zerlegen, die saure, vom Schwefelsilber und Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron sättigen, und das zur Trockne abgedampfte Natronsalz mit Schwefelsäure destilliren.

Das Acrylsäurehydrat wird aus dem Silbersalz erhalten, indem man es sorgfältig trocknet und gepulvert in einem mit Eis umgebenen Retörtchen durch trocknes Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Die Wärmeentwick-

lung, welche dabei eintritt, verursacht gewöhnlich eine partielle Zerlegung der Säure. Erst gegen Ende der Zersetzung darf sie durch gelindes Erwärmen unterstützt werden. Das von Redtenbacher erhaltene Product enthielt in Folge jener Zerlegung immer noch etwas Wasser beigemischt.

Das Acrylsäurehydrat bildet im concentrirtesten Zustande eine wasserhelle stark saure Flüssigkeit von einem der Essigsäure ähnlichen angenehm sauren Geruch, der sich aber von jener durch einen etwas brenzlichen, an sauren Braten erinnernden Nebengeruch unterscheidet. Sie ist in Wasser in allen Verhältnissen löslich, wird bei 0° C. noch nicht fest, und kocht bei einer 100° C. wenig übersteigenden Temperatur. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure sind ohne Einwirkung darauf, aber Salpetersäure und andere stark oxydirende Mittel, verwandeln sie in Ameisensäure und Essigsäure. Mit den alkalischen Basen längere Zeit in Berührung, geht sie zuletzt in Essigsäure über. *H. K.*

Acrylsaure Salze. Sie sind mit Ausnahme des Silbersalzes im Wasser leicht löslich und gröfstentheils krystallisirbar, überhaupt den essigsauren Salzen sehr ähnlich. Sie werden am besten durch Neutralisiren der freien Säure mit den betreffenden kohlensauren Basen erhalten. — Ob ein acrylsaures Aethyloxyd existirt, ist zweifelhaft. Als Redtenbacher acrylsaures Natron mit Alkohol und Schwefelsäure destillirte, erhielt er ein bei 63° C. siedendes, nicht sehr dünnflüssiges wasserklares Product von angenehmen aromatischem Geruch; dasselbe erlitt während des Entwässerns über Chlorcalcium eine merkliche Veränderung, wurde dünnflüssiger und ging zuletzt ganz in Essigäther über. Redtenbacher vermuthet, dass das Chlorcalcium alkalisch gewesen und in Folge dessen die Umänderung des Acryläthers in Essigäther erfolgt sey, hält es jedoch auch für möglich, dass sich gleich anfangs bei der Behandlung des acrylsauren Salzes mit Alkohol und Schwefelsäure die Essigsäure daraus gebildet haben könne.

Acrylsaurer Baryt, $BaO . C_6H_3O_3$, trocknet zu einer gummiartigen spröden Masse ein, die keine Spur von Krystallisation zeigt, auch wenn das Salz sich aus der alkoholischen Lösung absetzt.

Acrylsaures Natron, $NaO . C_6H_3O_3 + 3$ aq., krystallisirt in kleinen, durchsichtigen an der Luft verwitternden Prismen von bitter salzigem Geschmack, welche bei 100° C. 32,5 Proc., entsprechend 3 At. Wasser verlieren. Es ist in Wasser leicht löslich und unterscheidet sich dadurch von dem essigsauren Natron, welches aus einer gemeinschaftlichen Lösung zuerst fast vollkommen auskrystallisirt, während jenes gröfstentheils in der Mutterlauge zurückbleibt.

Acrylsaures Silberoxyd, $AgO . C_6H_3O_3$, krystallisirt aus der kochenden wässrigen Lösung beim Erkalten in weifsen, zarten seideglänzenden Krystallnadeln, die mit dem essigsauren Salze die gröfste Aehnlichkeit haben. Sie sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich, werden am Lichte langsam, aber bei 100°, besonders im feuchten Zustande, sehr rasch geschwärzt. Auch beim Wiederauflösen in kochendem Wasser wird das Salz zum grofsen Theile zersetzt, während es in der anfänglichen Mutterlauge das Kochen ohne merkliche Veränderung erträgt. Eben so wenig lässt sich die letzte Mutterlauge durch Abdampfen concentriren; unter Abscheidung von metallischem Silber entweichen dabei Acryl- und Essigsäure.

Durch Gefrieren der Mutterlauge scheiden sich daraus perlmutterglänzende schuppige Krystalle ab, auch erhielt Redtenbacher das Salz einmal in Gestalt eines feinen sägespänartigen Pulvers. In beiden Formen besitzt es mit den obigen Krystallen gleiche Zusammensetzung.

*H. K.*

Adipinsäure, *Acide adipique*, von Laurent entdeckt. Oxydationsproduct der Oelsäure, Stearinsäure und Margarinsäure durch Salpetersäure.

Formel der wasserfreien Säure: $C_6H_4O_3$, des Hydrats: $C_6H_5O_4$.

Zusammensetzung: (Laurent, Malaguti).

| | | | |
|---|---|---|---|
| 6 Aeq. | Kohlenstoff . . . . | 450,0 . . | 49,3 |
| 5 „ | Wasserstoff . . . . | 62,5 . . | 6,8 |
| 4 „ | Sauerstoff . . . . | 400,0 . . | 43,9 |
| | | 912,5 . | 100,0 |

Sie ist in der salpetersauren Mutterlauge (s. Oelsäure, Verwandlung durch Salpetersäure) enthalten, woraus die Korksäure und Pimelinsäure angeschossen sind. Um sie daraus zu gewinnen, muss man die Salpetersäure, welche sie aufgelöst enthält, bei gelinder Wärme verdampfen — bei zu starkem Erhitzen tritt leicht eine Schwärzung und Zersetzung der Masse ein — und die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit zur Krystallisation hinstellen, worauf man sie jedesmal von den gewonnenen Krystallen abgiefst, und abermals eindampft, so lange sich noch beim Erkalten Krystalle daraus absetzen. Die gesammelten Krystalle, welche gröfstentheils aus Adipinsäure und Lipinsäure bestehen, werden durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser gereinigt, darauf in kochendem Aether gelöst, welcher einige braune fremdartige Materien ungelöst zurücklässt, und zur Krystallisation hingestellt, bis die Hälfte des Aethers verdunstet ist. Die währenddem angeschossenen Krystalle sind Adipinsäure; sie werden wiederum in Alkohol gelöst, und durch langsame Verdunstung desselben von anhängender Lipinsäure möglichst befreit, welche in der Mutterlauge zurückbleibt.

Nach Malaguti [1]) soll die Adipinsäure in grofser Menge erhalten werden können, wenn man Schweineschmalz mit käuflicher Salpetersäure in einer mit Vorlage versehenen Retorte anhaltend kochen lässt, die abdestillirte Säure mehrere Male zurückgiefst, und von Zeit zu Zeit auch neue Säure hinzufügt, bis die fette Masse gänzlich verschwunden ist und in der erkalteten sauren Lösung Krystalle sich abzusetzen beginnen.

Die Flüssigkeit wird darauf im Wasserbade so weit abgedampft, dass sie beim Erkalten ganz zu einer krystallinischen Masse erstarrt, letztere auf einem Trichter zuerst mit concentrirter, dann mit verdünnter Salpetersäure und zuletzt mit kaltem Wasser gewaschen und zur völligen Reinigung einige Male aus heifsem Wasser umkrystallisirt, wobei man jedesmal nur die ersten Krystallisationen sammelt. Die Krystalle, welche sich aus diesen Mutterlaugen durch weiteres Abdampfen nach dem Erkalten abscheiden, sollen, nach Malaguti, ebenfalls noch reine Adipinsäure seyn, so dass deren Menge etwa $^1/_5$ vom Gewicht der ursprünglichen krystallinischen Masse beträgt. Nur die letzten Mutterlaugen geben fremdartige Krystalle. — Nach Laurence Smith [1]) findet sich die Adipinsäure

[1]) Annales de Chim. et de Physique, 3 Sér., T. XVI. p. 84.

nebst Korksäure auch unter den Oxydationsproducten des Wallraths durch Salpetersäure.

Die Adipinsäure bildet, aus Wasser krystallisirt, warzenförmige Gruppirungen feiner, strahlig zusammengefügter Prismen, deren Form der Pimelinsäure sehr ähnlich ist, doch sind sie weniger hart und fest, als diese. Sie ist in heifsem Wasser, so wie in kochendem Alkohol und Aether leicht, in den kalten Flüssigkeiten weniger löslich, schmilzt bei 130° C. (Laurent, Malaguti) und schiefst beim Erkalten in grofsen platten Nadeln an. Sie kann ohne Zersetzung destillirt werden, und sublimirt schon unterhalb ihres Siedepunktes in Gestalt von federförmigen Nadeln.

Beim Zusammenschmelzen der Säure mit Kalihydrat, entweicht Wasserstoff, und man erhält eine farblose Masse, woraus Schwefelsäure eine flüchtige Säure entbindet, welche den Geruch von Schweifs besitzt.

Die Ansichten über die Zusammensetzung der Adipinsäure sind getheilt; Bromeis [2]) und nach ihm Smith untersuchten eine Säure, welche nach ihrer Angabe in ihren Eigenschaften mit der von Laurent beschriebenen übereinstimmt. Ihren Analysen zu Folge ist sie eine zweibasische Säure und nach der Formel $2\,HO\,.\,C_{14}H_9O_7$ zusammengesetzt. Obschon Laurent [3]) später zu demselben Resultate gelangte, so scheint es doch, dass die von Bromeis analysirte Verbindung nicht mit der von Laurent zuerst dargestellten identisch ist, da er den Schmelzpunkt derselben um 50° höher (145° C.) fand. Auch Malaguti, welcher die Adipinsäure im reinsten Zustande gehabt zu haben scheint, bestimmte in Uebereinstimmung mit den früheren Angaben Laurent's deren Schmelzpunkt zu 130°. Seine Analysen der freien Säure sowohl wie ihres Aethers, leiteten zu der Formel: $HO.C_6H_4O_3$. Ob die von Bromeis, Smith und Laurent (in seiner zweiten Abhandlung) beschriebene Adipinsäure eine eigenthümliche Säure oder unreine Adipinsäure ist, was bei der Schwierigkeit, sie von der Pimelinsäure und Lipinsäure vollständig zu trennen, leicht der Fall gewesen seyn kann, muss für jetzt dahingestellt bleiben.

Von den Salzen der reinen Adipinsäure ist bis jetzt nur die Aethyloxydverbindung untersucht. Formel: $C_4H_5O.C_6H_4O_3$. Dieser Aether wird durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäure erhalten, und scheidet sich nach Zusatz von Wasser als ölartige Flüssigkeit von 1,001 specif. Gewicht bei 20,5° ab, welche bei 230° siedet und ohne Zersetzung überdestillirt. Er besitzt in hohem Grade den aromatischen Geruch der Reinette-Aepfel und einen bitteren zugleich kaustischen Geschmack.

Von der zweibasischen, von Bromeis Adipinsäure genannten Säure ($= 2\,HO\,.\,C_{14}H_9O_7$) sind noch folgende Salze dargestellt: Adipinsaures Ammoniak: $2\,NH_4O.C_{14}H_9O_7$, krystallisirt in Nadeln und wird nicht durch Blei und Kupfersalze gefällt, wodurch sich diese Säure von der Pimelinsäure unterscheidet. Mit Eisenoxydsalzen erzeugt es einen ziegelrothen Niederschlag von adipinsaurem Eisenoxyd. Das Bleisalz: $2\,PbO\,.\,C_{14}H_9O_7$, ferner das Kalksalz: $2\,CaO\,.\,C_{14}H_9O_7 + 2$ aq. und Strontiansalz: $2\,SrO\,.\,C_{14}H_9O_7 + 3$ aq. sind löslich in Wasser;

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 42. S. 252.
[2]) Annalen der Chemie Bd. 35. S. 86.
[3]) Journal für prakt. Chemie Bd. 27. S. 314.

die beiden letzteren werden nach Vermischen der betreffenden Salze mit adipinsaurem Ammoniak durch Zusatz von Alkohol krystallinisch gefällt. Ein basisches unlösliches Bleisalz kann aus adipinsaurem Ammoniak durch Fällung mit basisch essigsaurem Bleioxyd als weifser im Uebersehuss des Fällungsmittels löslicher Niederschlag erhalten werden. Das adipinsaure Silberoxyd: $2\,AgO.C_{14}H_9O_7$ bildet einen weifsen in Wasser unlöslichen Niederschlag. *H. K.*

**Aepfelöl.** Maloïle. Es entsteht bisweilen bei der Aufbewahrung von Aepfeln, besonders der Calville und Reinette genannten Arten. Diese Krankheit der Aepfel besteht in einer Auflösung des Zellgewebes, dessen Rest sich mit einer scharfen wässrigen Flüssigkeit füllt, die das von Rosignon entdeckte, Maloïl genannte, flüchtige, moschusähnlich riechende, durch Destillation rein darstellbare Oel enthält. Es ist leichter als Wasser, gelbgrau von Farbe, scharf und herb von Geschmack, siedet bei 109° und destillirt vollständig über, brennt mit wenig rufsender Flamme, ist nur wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether auflöslich. Mit Chlorwasserstoffsäuregas bildet es eine krystallinische Verbindung, durch Chlor wird es zerlegt. Es enthält in 100 Theilen 64,15 Kohlenstoff, 20,65 Wasserstoff, 15,20 Sauerstoff. *V.*

* **Aepfelsäure.** — Diese Säure ist noch in mehreren Pflanzen und Pflanzentheilen nachgewiesen. Sie bildet einen Bestandtheil der Knollen der Kartoffel (Jlisch); sie ist ferner in den Deckblättern der Haselnüsse aufgefunden, deren saurer Geschmack von ihr herrührt (Jahn), und soll in reichlichster Menge in den Stengeln von Matrabarbar vorkommen (Everitt). Die Aepfelsäure steht aufserdem in sehr naher Beziehung zum Asparagin (s. d. im Supplement), welches als dessen Amid betrachtet werden kann, und nach Piria durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure ganz in Aepfelsäure verwandelt wird.

Das kürzeste und zweckmäfsigste Verfahren, sie aus den Vogelbeeren zu gewinnen, ist nach J. Liebig[1]) folgendes: der ausgepresste Saft unreifer Vogelbeeren wird mit so viel Kalkmilch versetzt, dass die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt, und damit in einem kupfernen Kessel mehrere Stunden lang im Sieden erhalten. Dabei setzt sich neutraler äpfelsaurer Kalk als sandiges Pulver zu Boden, welches man von Zeit zu Zeit mit einem kupfernen Löffel herausnimmt, so lange durch fortgesetztes Sieden sich noch etwas von diesem Niederschlag absetzt. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich ebenfalls noch eine geringe Menge jener Verbindung aus. Das so gewonnene Kalksalz ist wenig gefärbt, wenn man auf die angegebene Weise verfährt, und den Vogelbeersaft nicht völlig mit Kalkmilch neutralisirt. Wollte man die Säure vollständig sättigen, so würde aller Farbstoff der Beeren sich später mit dem äpfelsauren Kalk niederschlagen, und dann nur schwierig vollkommen davon zu trennen sein.

Das mit kaltem Wasser vollständig ausgewaschene Salz wird dann, um die Säure daraus zu gewinnen, zunächst in verdünnte (1 Th. Säure auf 10 Th. Wasser) erwärmte Salpetersäure eingetragen, so lange diese noch etwas davon auflöst. Beim Erkalten der sauren filtrirten Flüssigkeit, scheidet sich saurer äpfelsaurer Kalk in fast farblosen Krystallen aus,

[1]) Annalen der Chemie Bd. 38. S. 259.

die durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser vollkommen farblos erhalten werden. Ihre Lösung wird darauf mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und der mit kaltem Wasser gehörig ausgewaschene Niederschlag, im Wasser zertheilt, zuerst in der Kälte, zuletzt unter Erwärmung durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte saure Flüssigkeit wird anfangs über freiem Feuer, zuletzt im Wasserbade bis zur Consistenz eines Syrups eingedampft, der sich dann nach längerem Stehen in eine feste krystallinische Masse von reiner Aepfelsäure verwandelt. *H. K.*

* Aepfelsaure Salze. Die Aepfelsäure, deren Salze von Hagen [1]) genauer untersucht sind, besitzt die Eigenthümlichkeit, dass sie weder im concentrirten noch verdünnten Zustande durch die kohlensauren Salze der Erden, kohlensaure Magnesia ausgenommen, neutralisirt wird; selbst nach anhaltendem Kochen, mit einem Ueberschuss derselben, reagirt die Auflösung deutlich sauer, ohngeachtet die neutralen Salze der Aepfelsäure an und für sich Lackmuspapier nicht färben. Eben so bemerkenswerth ist ihre Fähigkeit, mit mehreren Basen zwei neutrale Salze zu bilden, welche sich dadurch von einander unterscheiden, dass das eine bei 100° sein Krystallwasser völlig verliert, das andere nur einen Theil desselben ausgiebt, den Rest aber mit grofser Hartnäckigkeit zurückhält. Viele der äpfelsauren Salze enthalten Krystallwasser in einem solchen Verhältnisse, dass auf 2 Aeq. des Salzes eine ungerade Atomgewichtzahl Wasser kommt, eine Verbindungsweise, welche zwar zu den seltneren gehört, wofür es aber auch in der unorganischen Chemie nicht an Beispielen fehlt. Hagen ist hierdurch veranlasst, das Atomgewicht der Aepfelsäure zu verdoppeln, und sie als eine zweibasische Säure zu betrachten. So lange jedoch nicht entscheidendere Gründe für diese Annahme geltend gemacht werden können, bis dahin dürfte die frühere Ansicht, als die einfachere, beizubehalten seyn.

Aepfelsaurer Baryt. Aufser dem Bd. I. S. 101 beschriebenen Salze mit 2 Aeq. Krystallwasser, existirt noch eine andere Verbindung: $BaO.\overline{M} + aq$. Sie scheidet sich in krystallinischen Schuppen ab, wenn man eine mit Barytwasser gesättigte Lösung von Aepfelsäure bei sehr gelinder Wärme verdampft. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich, verliert, bis 30° erhitzt, die Hälfte ihres Krystallwasser, und wird bei 100° C. wasserfrei.

Aepfelsaurer Kalk: a) Neutraler: $2(CaO.\overline{M}) + 5$ aq. Eine Lösung von saurem äpfelsauren Kalk mit kohlensaurem Kali, Natron oder Ammoniak gesättigt, und bei gelinder Wärme abgedampft, setzt neutralen äpfelsauren Kalk in harten starkglänzenden Krystallen ab, welche auf 2 Aeq. Salz 5 Aeq. Wasser enthalten. Bis 100° erhitzt verlieren sie 1 Aeq. Krystallwasser, und verwandeln sich in eine porcellanartige Masse. Erst bei 150° werden sie wasserfrei. b) Neutraler: $CaO.\overline{M}$. Dies Bd. I. S. 102 beschriebene Salz ($\overline{M}_h.CaO$), welches durch Sättigen der Aepfelsäure mit Kalkwasser oder Kreide erhalten wird, und sich, nach Hagen, als ein körniges, zwischen den Zähnen knirschendes, in kaltem und warmen Wasser fast unlösliches Pulver niederschlägt, ist wasserfrei. Braconnot's ältere Analyse, welche zu der Formel $\overline{M}_h.CaO$ führte,

[1]) Annalen der Chemie Bd. 38. S. 261.

stimmt auch mit dieser wenig überein, und scheint mit einer unreinen Substanz angestellt zu seyn.

Aepfelsaures Kupferoxyd, saures: $CuO.\overline{M} + HO.\overline{M} + 2$ aq. Fein zertheiltes Kupferoxyd, wie man durch Fällen einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Kali erhält, löst sich in der Kälte in Aepfelsäure auf, und giebt eine blaue Lösung, aus welcher jenes Salz in prächtigen smalteblauen Krystallen anschiefst. Es verliert, bis 100° erwärmt, sein Krystallwasser und hat alsdann die Zusammensetzung: $CuO.\overline{M} + HO.\overline{M}$. Ein neutrales Kupfersalz ist nicht bekannt.

Aepfelsaure Magnesia. a) Neutrale: $MgO.\overline{M} + 5$ aq., ist bereits Bd. I. S. 103 beschrieben. Es entsteht ebenfalls durch Kochen einer verdünnten Aepfelsäurelösung mit Magnesia und Abdampfen bis zur Krystallbildung, worauf es sich nach einiger Zeit in Krystallen absetzt. Es unterscheidet sich von dem b) neutralen Salz wesentlich dadurch, dass es bis 100° erhitzt nur 4 Aeq. Wasser ausgiebt, das letzte Wasseratom aber selbst nicht bei 120° verliert. b) Neutrale äpfelsaure Magnesia: $MgO.\overline{M}$, wird aus einer concentrirten Lösung des vorigen Salzes durch Alkohol in dicken weifsen Flocken gefällt, welche beim Erwärmen theilweise schmelzen und eine fadenziehende Masse bilden. Bei 100° getrocknet ist es wasserfrei. — Saure äpfelsaure Magenesia $MgO.\overline{M} + HO.\overline{M} + 3$ aq., wird aus einer bis zum Krystallisiren abgedampften sauren Aepfelsäurelösung, welche nur zur Hälfte mit kohlensaurer Magnesia gesättigt war, in schönen flachen Säulen erhalten, die bei 100° nur 2 Aeq. Krystallwasser verlieren. In höherer Temperatur schmilzt es.

Aepfelsaurer Strontian: $2(SrO.\overline{M}) + 3$ aq., setzt sich aus einer zur Krystallisation verdampften Lösung, welche durch Sättigen der Aepfelsäure mit kohlensaurem Strontian gewonnen wird, in warzenförmigen Massen ab. Das bei 100° getrocknete Salz hat die Zusammensetzung: $SrO.\overline{M} +$ aq.

Aepfelsaures Zinkoxyd. a) Neutrales: $ZnO.\overline{M} + 3$ aq. (Bei 100° getrocknetes Salz: $ZnO.\overline{M} +$ aq.) Aus einer in der Wärme mit kohlensaurem Zinkoxyd gesättigten Aepfelsäurelösung scheidet sich beim Erkalten zuerst ein basisches Salz ab; beim weiteren Verdampfen der davon abfiltrirten Lösung krystallisirt das neutrale Salz mit 3 Aeq. Krystallwasser, von denen nur zwei bei 100° fortgehen. Hagen berechnet für das bei 100° getrocknete Salz die Formel: $2(ZnO.\overline{M}) +$ aq. Die durch die Analyse erhaltenen Zahlen stimmen indess nicht mit der nach dieser Formel berechneten Zusammensetzung überein, aber sie entsprechen genau der Formel: $ZnO.\overline{M} +$ aq., wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt:

| | | berechnet | gefunden |
|---|---|---|---|
| 4 Aeq. | Kohlenstoff | 300,0 | 22,3 | 22,4 |
| 3 „ | Wasserstoff | 37,5 | 2,7 | 2,5 |
| 5 „ | Sauerstoff | 500,0 | 37,3 | 37,0 |
| 1 „ | Zinkoxyd | 506,6 | 37,7 | 38,1 |
| | | 1344,1 | 100,0 | 100,0. |

Die von Hagen aufgestellte Formel $2(ZnO.\overline{M}) +$ aq. erfordert 23,2 C; 2,4 H; 35,0 O; 39,3 ZnO. b) Neutrales äpfelsaures Zink-

oxyd: $ZnO.\overline{M} + 3$ aq. (Bei 100° getrocknetes Salz: $ZnO.\overline{M}$). Wird auf dieselbe Weise, wie die vorige Verbindung erhalten, mit dem Unterschiede, dass die Auflösung des kohlensauren Zinks in der Kälte geschehen muss und die Temperatur 30° nicht überschreiten darf. Nach einiger Zeit scheiden sich daraus kleine glänzende Krystalle ab, welche im lufttroknen Zustande mit 3 At. Wasser krystallisiren und daher mit dem a) neutralen Salz gleiche Zusammensetzung haben. Sie weichen aber sowohl in ihrer Krystallform, als auch darin deutlich von jenem ab, dass sie bei 100° ihren ganzen Wassergehalt verlieren. Sie büfsen dabei zugleich ihre Durchsichtigkeit ein. — Basisch äpfelsaures Zinkoxyd, $3(ZnO.\overline{M}) + ZnO.HO + 3$ aq., entsteht, wenn man eine Lösung von Aepfelsäure mit überflüssigem kohlensauren Zinkoxyd anhaltend kocht. Beim Erkalten gesteht die filtrirte Flüssigkeit zu einer Gallerte, welche, mit mehr Wasser anhaltend gekocht, sich in ein sandiges Pulver verwandelt. Dieses hat, bei 100° getrocknet, die obige Zusammensetzung, welche mit den gefundenen Zahlen genau übereinstimmt, wenn man sie nach den neueren Atomgewichten berechnet.

| | | berechnet | gefunden |
|---|---|---|---|
| 12 Aeq. | Kohlenstoff . . | 900 . . | 19,3 . . | 19,0 |
| 10 „ | Wasserstoff . . | 125 . . | 2,7 . . | 2,6 |
| 16 „ | Sauerstoff . . | 1600 . . | 34,5 . . | 34,5 |
| 4 „ | Zinkoxyd . . | 2026 . . | 43,5 . . | 43,9 |
| | | 4651. . . | 100,0 . . | 100,0. |

Nach der von Hagen aufgestellten Formel, welcher 1 Aeq. Wasser weniger darin annimmt, müsste die Verbindung 19,8 Kohlenstoff, 2,5 Wasserstoff, 33,1 Sauerstoff und 44,6 Zinkoxyd enthalten. *H. K.*

## Aerolithen s. Meteorsteine.

Aerugo, Grünspan, *Viride aeris*, ist basisch essigsaures Kupferoxyd, häufig verunreinigt mit den Resten organischer Substanzen, welche von der zu seiner Darstellung dienenden unreinen Essigsäure herrühren. (S. Grünspan Bd. III. S. 710).

Unter dem Namen *Aerugo nobilis* versteht man den grünblauen mit Braun gemischten Anflug, der sich durch die lange Einwirkung der Luft und Feuchtigkeit auf alten Bronze-Gegenständen, z. B. antiken Statuen und dergl. bildet; er besteht zumeist aus basisch kohlensaurem Kupferoxyd und Schwefelkupfer, wird auch echte oder antike Patina genannt. Wie man künstlich ähnliche Ueberzüge auf Kupfer und Bronze hervorbringt, ist bereits Bd. I. S. 984 erwähnt. Auch Zink lässt sich, nach Elsner und Anderen, mit einem solchen kupferhaltigen Ueberzuge versehen, wenn man die frischen Zinkgussstücke oder, wenn sie alt waren, nachdem man sie sorgfältig mit verdünnter Salzsäure gereinigt hat, in eine Auflösung von Kupferchlorid taucht oder damit überstreicht, alsbald abwäscht und trocknet, wodurch sie einen schönen braunen gleichförmigen Bronzeton annehmen. Bestreicht man sie dann mit einer sehr verdünnten Lösung des Salzes und lässt diese an einem schattigen, luftigen Ort trocknen, so soll man ganz antik aussehende Oberflächen erhalten. *V.*

Aesculin. (Aesculinsäure, *Acidum aesculicum*, Berzelius). Von Raab in der Rinde der Rosskastanie aufgefundener Schillerstoff, Enal-

lochroan, Polychrom genannte Substanz. Formel: $C_{16}H_9O_{10}$ (? Tromsdorff d. J.)

Es findet sich dieser Stoff auch in der Rinde noch mancher anderer Bäume, der Esche, des Quassiaholzes, des Grieſsholzes (von Guilandina Moringa) etc. Nach Minor zieht man die Rinde mit Wasser aus, fällt den Auszug mit essigsaurem Bleioxyd, entfernt aus der abfiltrirten Flüssigkeit das überschüssig zugesetzte Blei durch Schwefelwasserstoff, und verdunstet das Abfiltrirte zur Syrupsconsistenz. Nach einigen Tagen erstarrt dieserSyrup zu einer festen Masse. Dieselbe wird mit etwas Wasser angerührt, die Flüssigkeit abgepresst, und der Rückstand nochmals mit kaltem Wasser gewaschen und gepresst. Tromsdorff dagegen zieht die Rinde mit 8 Theilen 80procentigen heifsen Alkohol aus, dann nochmals mit 4 Theilen, destillirt den Alkohol bis auf $1^1/_2$ Theil ab und lässt den Rückstand mehrere Wochen stehen, während dem sich das Aesculin ausscheidet; durch Waschen mit eiskaltem Wasser kann es nachher von den anhängenden extractiven Materien befreit werden. Zur ferneren Reinigung löst man es mehrmals in einem kochenden Gemisch aus 1 Th. Aether und 5 Th. Weingeist, aus dem es sich beim Erkalten fast vollständig abscheidet.

Das reine Aesculin ist ein lockeres, der kohlensauren Magnesia ähnliches weifses Pulver, wenn es sich aus der heifsen wässrigen und aus der alkoholischen Lösung durch rasches Erkalten abscheidet. Kühlt man letztere aber sehr langsam ab, so bilden sich körnige Zusammenhäufungen, die bei starker Vergröfserung als Gruppirungen von feinen Krystallnadeln erscheinen. Es ist geruchlos, schmeckt schwach bitter, löst sich in 12,6 Th. kochendem Wasser; die heifse gesättigte Lösung gesteht beim Erkalten, da Wasser von + 10° nur $^1/_{672}$ seines Gewichtes aufgelöst behält. Kochender Alkohol von 0,798 specif. Gewicht löst $^1/_{24}$ Aesculin, welches was sich beim Erkalten fast vollständig wieder ausscheidet. In Aether ist es wenig löslich, aber ein siedendes Gemisch von 1 Th. Aether und 5 Th. Alkohol nimmt $^1/_{17}$ davon auf.

Die wässrige Lösung ist bei durchfallendem Lichte farblos, bei reflectirtem schwach blau, schillernd, selbst bei Verdünnung mit $1^1/_2$ millionfachem Wasser. Die Stärke des Schillerns nimmt zu durch Zusatz von kalkhaltigem Brunnenwasser. Die Alkalien und alkalischen Erden färben die Lösung etwas gelb, ohne sie zu trüben, die Färbung vermindert sich beim Erwärmen; sie steigern bedeutend die schillernde Eigenschaft und vergröfsern seine Löslichkeit so sehr, dass eine heifs gesättigte wässrige Lösung, welche beim Erkalten gerinnen würde, durch Hinzufügen von Kali oder Natron auch nach dem Abkühlen klar erhalten werden kann. Beim Abdampfen der alkalischen Lösungen erhält man braungefärbte, in Wasser und Alkohol mit prächtigem Farbenspiel lösliche Massen; kein Metallsalz giebt unlösliche Niederschläge mit dem Aesculin. Es reagirt schwach sauer, verbindet sich jedoch nicht mit den Säuren; dieselben heben das Schillern der wässrigen Lösung auf, Uebersättigen mit Basen ruft es wieder hervor. Chlor hebt das Schillern ebenfalls auf, färbt die Lösung erst gelb, dann braun und zuletzt dunkelgelb. Uebersättigen mit Kalk- oder Barytwasser macht die Farbe noch dunkler, giebt ihr aber das Vermögen zu schillern wieder. Das Aesculin scheint kein Krystallwasser zu enthalten, aber nur schwierig alles hygroskopische Wasser bei 100° zu verlieren. Es nimmt $^1/_2$—$^3/_4$ Procent davon an der Luft wieder auf. Es schmilzt erst bei einer Temperatur, wo auch die

Zersetzung unter starkem Aufblähen und Entwickelung eines dichten, weifsen Dampfes beginnt, bei fortgesetztem Erhitzen bleibt vollständig verbrennliche, stark glänzende Kohle zurück.

Fremy[1]) glaubt, dass in der Frucht der Rosskastanie Saponin enthalten sey, beweist jedoch auf keine Weise, dass das Aesculin darin fehle, oder dass letzteres mit dem Saponin identisch sey. *V.*

Aesculinsäure, von Fremy entdeckt, Formel: $C_{52}H_{46}O_{24}$. Diese Säure erhält man, nach Fremy, wenn man auf das Product, welches man durch Ausziehen der gepulverten wilden Kastanien mit Alkohol und Verdampfen desselben gewinnt, Kali oder Kalk und Wasser längere Zeit einwirken lässt, die Masse zur Trockne bringt, mit Weingeist das leichtlösliche aesculinsaure Kali auszieht und dessen wässrige Lösung durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, wo sich die Aesculinsäure, da sie fast unlöslich selbst in kochendem Wasser ist, als weifses in Alkohol sehr lösliches, in Aether unauflösliches, beim Schmelzen sich zersetzendes Pulver absetzt. Die bei 100° getrocknete Säure soll bei ihrer Verbindung mit Bleioxyd kein Wasser verlieren. Die Kali-, Natron- und Ammoniaksalze sollen auf 1 Aeq. Basis 2 Aeq. Säure enthalten, in Wasser und verdünntem Weingeist leicht löslich seyn, die Kalk-, Baryt-, Blei- und Kupfersalze in Wasser unlöslich, in Weingeist leicht löslich und daraus krystallisirbar seyn.

Durch eine Analyse der aus Saponin aus der Saponaria auf gleiche Weise erhaltenen Säure sucht Fremy zu beweisen, dass seine Aesculinsäure identisch mit der Saponinsäure sey. Es ist dies sehr gut möglich, die einzige Analyse kann aber darüber eben so wenig genügenden Aufschluss ertheilen, wie sie hinreicht um zu entscheiden, ob die Rosskastanie wirklich Saponin enthält. Jedenfalls müsste dann die von Fremy untersuchte Säure Saponinsäure genannt werden und nicht Aesculinsäure, da sie mit dem Aesculin keinen Zusammenhang hat, worauf doch der Name hindeuten würde. Die obige Formel ist überaus unwahrscheinlich. 24 Aeq. Sauerstoff finden sich in keiner der bis jetzt bekannten gut untersuchten Säuren. Wasserfreie organische Säuren sind wenige und diese nicht genügend bekannt. Sie bedarf daher einer neuen Untersuchung. S. Saponinsäure. *V.*

* Aethal s. Cetyloxydhydrat.

Aethalol nennt Berzelius den durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Aethal entstehenden unter dem Namen Ceten (s. d.) Bd. II. S. 117 beschriebenen Kohlenwasserstoff.

Aethalsäure s. Cetylsäure.

* Aether vergl. Aethyloxyd, (Supplement).

Aetherarsensäure, Arsenweinsäure. Unter diesem Namen ist von d'Arcet eine Säure beschrieben, welche durch Einwirkung von Arsensäure auf Alkohol erhalten werden soll, und deren Barytsalz er untersuchte. Er hat dafür die Formel $2\,C_4H_5O, BaO.AsO_5$ aufgestellt, doch stimmen die Resultate seiner Analyse durchaus nicht mit dieser Zusammensetzung überein.

---

[1]) Annalen der Pharmacie von Liebig Bd. XV. S. 188.

Aethercamphorsäure s. Camphorsaures Aethyloxyd, Bd. II. S. 60.

Aetherdoppeltschwefelsäure s. Aethionsäure.

Aetheressigschwefelsäure s. Essigschwefelsaures Silberoxyd-Aethyloxyd Bd. II. S. 1045.

Aetherhydrat syn. mit Alkohol.

Aetherkohlensäure, Weinkohlensäure. Sie ist bis jetzt nicht im freien Zustande, sondern nur in Verbindung mit Kali bekannt. Formel der hypothetischen Säure: $C_4H_5O.CO_2 + HO.CO_2$.

Das ätherkohlensaure Kali: $C_4H_5O.CO_2 + KO.CO_2$, von Dumas und Peligot[1]) entdeckt, entsteht, wenn man von allem Krystallwasser befreites, geschmolzenes Kalihydrat in absolutem Alkohol auflöst und trocknes Kohlensäuregas hindurchleitet. Ein von Zeit zu Zeit erneuter Zusatz von Aether verhindert durch seine Verdampfung, dass sich die Flüssigkeit dabei erwärmt, was zu vermeiden ist. Es setzt sich alsdann ein reichlicher krystallinischer Niederschlag zu Boden, welcher aus einem Gemenge von einfach und zweifach kohlensaurem Kali und ätherkohlensaurem Kali besteht.

Wenn sich eine gröfsere Menge desselben gebildet hat, wird das Ganze mit dem gleichen Volumen Aether versetzt, wodurch sich das noch aufgelöste ätherkohlensaure Kali niederschlägt, filtrirt, und die auf dem Filter zurückbleibende Krystallmasse mit absolutem Alkohol geschüttelt, welcher das ätherkohlensaure Kali löst, die andern Salze ungelöst zurücklässt. Aus dieser filtrirten Auflösung schlägt man die reine Verbindung durch Zusatz von Aether nieder, worauf man sie rasch filtrirt und trocknet. Ist der hierzu angewandte Alkohol nicht absolut wasserfrei, so erhält man das Salz durch mehr oder weniger rasch eintretende Zersetzung desselben mit doppelt kohlensaurem Kali verunreinigt, welches im Aeufsersten kaum von jenem zu unterscheiden ist.

Das ätherkohlensaure Kali bildet perlmutterglänzende krystallinische Blättchen, ist in absolutem Alkohol löslich, in Aether unlöslich, mit Wasser zerfällt es augenblicklich in Alkohol und zweifach kohlensaures Kali. — Bei der trocknen Destillation liefert es neben Kohlensäure und brennbarenGasen eine geringeMenge einer ätherartigen Flüssigkeit (kohlensaures Aethyloxyd?) und hinterlässt ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle. An der Luft erhitzt verbrennt es mit Flamme. *H. K.*

Aethermellithsäure, von Marchand und Erdmann[2]) entdeckt. Formel des Barytsalzes: $C_4H_5O.C_4O_3 + BaO.C_4O_3$.

Nur ihr Barytsalz ist bis jetzt untersucht. Freie, etwas Schwefelsäure-haltige Mellithsäure wird anhaltend mit absolutem Alkohol gekocht, so dass der verdampfende Alkohol immer wieder zurückfliefsen kann, die saure Flüssigkeit möglichst genau mit Barytwasser neutralisirt, und nachdem der überschüssige Baryt durch Kohlensäure ausgefällt ist, das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Der äthermellithsaure Baryt bleibt dann als amorphe gummiartige, in Wasser lösliche Masse zurück.

---

[1]) Annalen der Chemie. Bd. 35. S. 284.

[2]) Journ. für prakt. Chem. Bd. 48. S. 141.

Metallsalze werden nicht dadurch gefällt. Bei 100° erhitzt erleidet das trockne Salz eine partielle Zersetzung, in Folge dessen kohlensaurer Baryt gebildet wird, der beim Uebergiefsen der erhitzten Masse mit Wasser zurückbleibt. Es ist äufserst schwer verbrennlich. Beim Glühen einer Mischung von weniger als 1 Gramm mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome blieben beinahe 20 Procent seines Kohlegehaltes unverbrannt. *H. K.*

## Aethermyristinsäure s. myristinsaures Aethyloxyd.

## Aetherphosphorige Säure — zweifach phosphorigsaures Aethyloxyd — von Wurtz entdeckt.

Formel: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}.HO, PO_3$; $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}.PHO_4$ (Wurtz); $2\,HO.PO_3$, $HO + 2\,C_4H_5O.PO_3$, HO (Berzelius).

Sie entsteht durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf wasserhaltigen Alkohol. Setzt man Phosphorchlorid tropfenweise zu einem Ueberschuss von Alkohol von 36°, während man letzteren abkühlt, da er sich durch die sehr heftige Einwirkung leicht erhitzt, so erhält man als Zersetzungsproducte ätherphosphorige Säure, Chlorwasserstoffsäure und Aethylchlorür, und aufserdem noch eine geringe Menge phosphoriger Säure, nämlich

$$2\,(C_4H_5O.HO) + PCl_3 + 2\,HO = \left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}.HO, PO_3 + C_4H_5Cl + 2\,HCl.$$

Durch gelindes Erwärmen der sauren Flüssigkeit in einem Gefäfse, welches man durch ein langes mit Stücken von Kalihydrat gefülltes Rohr mit der Luftpumpe verbindet und evacuirt, kann man sie von der Salzsäure und dem noch darin befindlichen Rest des Aethylchlorürs befreien. Das zurückbleibende syrupartige Liquidum wird mit Wasser verdünnt, darauf mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und der auflösliche ätherphosphorigsaure Baryt von dem unlöslichen phosphorigsaurem Salze durch Filtration getrennt. Durch Abdampfen des Filtrats im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne, Auflösen des Rückstandes in absolutem Alkohol, welcher noch beigemengtes Chlorbaryum zurücklässt, und abermaliges Verdampfen der alkoholischen Lösung im Vacuum erhält man reinen ätherphosphorigsauren Baryt. Die Säure lässt sich aus der wässrigen Lösung des Barytsalzes durch verdünnte Schwefelsäure abscheiden; doch ist sie sehr wenig beständig und zersetzt sich leicht in phosphorige Säure und Alkohol.

Der obigen, für die ätherphosphorigen Säure von Wurtz aufgestellten Formel liegt die von demselben festgehaltene Ansicht zu Grunde, dass die in den phosphorigsauren Salzen vorhandene Säure nicht eine Oxydationsstufe des Phosphors, sondern die Sauerstoffverbindung des zusammengesetzten Radikals PH sey, welche sich mit 2 At. Basis zu neutralen Salzen vereinige. Die ätherphosphorigsauren Salze sind dieser Annahme zu Folge solche neutrale Salze der phosphorigen Säure, worin das eine Basisatom von Aethyloxyd, das andere von einem Metalloxyd ausgemacht wird. Sie lassen sich daher streng genommen nicht mit den ätherschwefelsauren Salzen vergleichen, man müsste sonst ihre rationelle Zusammensetzung durch die Formel: $2\,C_4H_5O.PHO_4 + 2\,MO.PHO_4$ ausdrücken. Letztere Betrachtungsweise hält Berzelius [1]) für die

[1]) Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl. Bd. 5. S. 654.

richtige, mit dem Unterschiede, dass er in jedem Gliede 1 Aeq. Wasser als bis jetzt von der wasserfreien phosphorigen Säure ($PO_3$) nicht abscheidbaren Theil annimmt. Die obige Formel erhält dadurch folgende Gestalt: $2\,C_4H_5O\,.\,PO_3,\,HO + 2\,MO\,.\,PO_3,\,HO$ (s. den Art. Phosphorige Säure). Bei der nachfolgenden Beschreibung der ätherphosphorigsauren Salze ist die Ansicht festgehalten, dass die phosphorige Säure eine zweibasische Säure sey, welche das eine weder durch Basen noch durch Erhitzen ihrer Salze abscheidbare Wasseratom als integrirenden Theil und gleichsam als Paarling enthalte. Die neutralen ätherphosphorigsauren Salze sind als wahre phosphorigsaure Salze betrachtet, worin die Hälfte der Basis von Aethyloxyd ausgemacht wird. *H. K.*

Aetherphosphorigsaure Salze. Sie werden durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes oder durch Neutralisation der freien Säure mit den kohlensauren Basen erhalten; sie sind in Wasser löslich, zwar beständiger als die freie Säure, aber dennoch ziemlich leicht zersetzbar in phosphorigsaure Salze und Alkohol. Die meisten bis jetzt untersuchten Salze sind amorph, nur das Bleisalz krystallisirt.

Aetherphosphorigsaurer Baryt: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\BaO\end{matrix}\right\}.HO,\,PO_3$, auf die bei der ätherphosphorigen Säure oben angegebenen Weise dargestellt, bildet eine weifse brüchige Masse, die sich in Wasser und Alkohol leicht löst, an der Luft zerfliefst. Sie ist unlöslich in Aether und wird dadurch aus seiner alkoholischen Lösung gefällt. An der Luft erhält sich die trockne Verbindung bei Abschluss von Feuchtigkeit unverändert, die wässrige Lösung erleidet dagegen allmälig eine Zersetzung, wird sauer und setzt bei gehöriger Concentration Krystalle von saurem phosphorigsauren Baryt ab, während Alkohol gebildet wird. Der trocknen Destillation unterworfen, bläht es sich auf, wobei brennbare Producte, zuerst Zersetzungsproducte des Aethers, hernach Phosphorwasserstoff entweichen, und hinterlässt einen rothen Rückstand, welcher aus phosphorsaurem Baryt und einer geringen Menge einer rothen, phosphorartigen Materie besteht.

Aetherphosphorigsaures Bleioxyd: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\PbO\end{matrix}\right\}.HO,\,PO_3$, wird durch Neutralisation der wässrigen Lösung der freien Säure mit frisch gefälltem kohlensauren Bleioxyd und Abdampfen der Lösung im Vacuum in glänzenden, fettig anzufühlenden Krystallflittern erhalten. Es ist in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich, an trockner Luft unveränderlich; in Auflösung zersetzt es sich nach und nach unter Abscheidung von phosphorigsaurem Bleioxyd.

Aetherphosphorigsaures Kali, durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali erhalten, bleibt nach dem Abdampfen der Lösung im Vacuum als ein nicht krystallisirender dicker Syrup zurück.

Aetherphosphorigsaures Kupferoxyd trocknet in Vacuum zu einer blauen weichen und zerfliefslichen Masse ein, welche sich nach und nach zersetzt und metallisches Kupfer ausscheidet. *H. K.*

Aetherphosphorsäure. — Weinphosphorsäure, Phosphorweinsäure — zuerst von Lassaigne beschrieben, später von Pelouze und Liebig genauer studirt.

Formel: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\2\,HO\end{matrix}\right\}.PO_5$; — $2\,HO.PO_5 + C_4H_5O$ (Berzelius).

Sie entsteht beim Vermischen gleicher Theile von starkem 95procentigen Alkohol mit Phosphorsäure von dicker Syrupsconsistenz. Die sich dabei bis 80° von selbst erhitzende Mischung wird kurze Zeit auf dieser Temperatur erhalten, nach 24 Stunden mit dem siebenfachen Volumen Wasser vermischt und die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Nachdem durch Kochen der überschüssige Alkohol ausgetrieben und der aufgelöste doppelt-kohlensaure Baryt zersetzt ist, setzt sich der ätherphosphorsaure Baryt aus der noch heifs filtrirten Auflösung beim Erkalten krystallinisch ab.

Durch Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure erhält man eine verdünnte Lösung der freien Aetherphosphorsäure, welche durch Abdampfen zuerst bei gelinder Wärme, hernach im Vacuum über Schwefelsäure concentrirt und zur Consistenz eines Oeles gebracht werden kann. Pelouze beobachtete, dass sich aus der sehr concentrirten Säure glänzende Krystalle absetzten, die jedoch durch Abkühlung bis 22° nicht vermehrt werden konnten. Es wurde nicht ermittelt, ob es die krystallisirte Säure oder, was wahrscheinlicher ist, saurer ätherphosphorsaurer Baryt war, herrührend von einer kleinen Menge durch Schwefelsäure nicht ausgefällten Baryts.

Die Aetherphosphorsäure besitzt einen beifsenden, sehr sauren Geschmack, röthet stark Lackmuspapier, ist geruch- und geschmacklos, in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich. Sie ist beständiger als die Aetherschwefelsäure; eine verdünnte Lösung verträgt anhaltendes Sieden ohne Zersetzung; in concentrirtem Zustande erwärmt, erleidet sie ebenfalls eine Zersetzung, giebt dabei anfangs Aether und Alkohol, hernach ölbildendes Gas mit etwas Weinöl aus, und hinterlässt Phosphorsäure mit Kohle gemengt. Bei gewöhnlicher Temperatur erhält sich die concentrirteste Säure auch im Vacuum unverändert. Die verdünnte Säure zersetzt die kohlensauren Salze mit Leichtigkeit, und löst Zink und Eisen auch in der Kälte unter Wasserstoffentwickelung auf. Sie coagulirt Eiweifs, gleichgültig ob sie durch Einwirkung der gewöhnlichen oder der vorher geglühten Phosphorsäure auf Alkohol dargestellt ist.

Nach Berzelius [1]) enthält die Aetherphosphorsäure die zweibasische b Phosphorsäure und das Aethyloxyd nicht als Basis, sondern als Paarling derselben. Diese Ansicht stützt sich einerseits auf die der zweibasischen, aber nicht der dreibasischen c Phosphorsäure zukommende Eigenschaft, Eiweifs zu coaguliren, andererseits auf ihr Verhalten beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge, wodurch das Aethyloxyd nicht ausgeschieden wird. — Mag auch der erstere Umstand dieser Ansicht günstig seyn, so kann man doch aus letzterem kein Argument gegen die Vorstellung, dass die Aetherphosphorsäure das Aethyloxyd als Basis enthalte, hernehmen, da bekanntlich auch das ätherschwefelsaure Kali, worin wir uns das Aethyloxyd als Basis existirend denken, durch Kochen mit verdünnter Kalilauge nicht zersetzt wird. — Die Ansicht, dass die Aetherphosphorsäure eine dreibasische Phosphorsäure sey und an der Stelle von 1 Atom des basischen Wassers 1 Atom Aethyloxyd enthalte, welches in die neutralen Salze als drittes Basisatom mit übergeht, hat immerhin den Vorzug der gröfseren Einfachheit, und ist, da keine wesentliche Bedenken entgegenstehen, im

[1]) Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl. Bd. V. S. 652.

Nachfolgendem bei der Beschreibung der ätherphosphorsauren Salze adoptirt. *H. K.*

* Aetherphosphorsaure Salze. Sie lassen sich entweder durch Neutralisation der freien Säure mit den kohlensauren Basen, oder durch doppelte Zersetzung ihres Barytsalzes mit den betreffenden schwefelsauren Basen erhalten. Sie zeichnen sich vor den ätherschwefelsauren Salzen durch eine gröfsere Beständigkeit aus, und vertragen im trocknen Zustande selbst eine Temperatur von 200°, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Nach Pelouze erhalten sich die meisten noch bei einer Temperatur unverändert, wobei Holz, Stärke und Weinsäure verbrennen. Beim stärkern Erhitzen geben sie keinen Aether; aber mit Kalihydrat gemengt und bis zu einer gewissen Temperatur erhitzt, liefern sie Alkohol und Aether und hinterlassen ein basisches phosphorsaures Salz. — Die Salze der Alkalien und von Magnesia sind in Wasser leicht löslich und schwer krystallisirbar; das Strontiansalz ist ebenfalls schwer zu krystallisiren und gleich dem Barytsalz in heifsem Wasser weniger löslich, als in warmem. Eine Auflösung des Barytsalzes bringt in den wässrigen Lösungen von Mangan- und Eisenchlorür, so wie von Eisen-, Nickel-, Platin-, Gold- und Kupferchlorid keine Fällungen hervor, aber mit Zinnchlorür, Quecksilber-, Silber- und Bleisalzen erzeugt es mehr oder weniger schwer lösliche, in Säuren lösliche Niederschläge von ätherphosphorsauren Metalloxyden.

Aetherphosphorsaurer Baryt: $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ 2\,BaO \end{matrix}\right\} . PO_5 + 12$ aq., auf die bei der Aetherphosphorsäure angegebene Weise erhalten, krystallisirt in farblosen sechsseitigen Tafeln, die an der Luft verwittern und beim Erhitzen ihr Krystallwasser vollständig verlieren. Das trockne Salz zieht mit grofser Begierde wieder Feuchtigkeit an. Es ist in Wasser von 40° C. am löslichsten, oberhalb so wie unterhalb dieser Temperatur weniger löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. — Ueber die Löslichkeitsverhältnisse im Wasser von verschiedenen Temperaturen s. Bd. I. S. 125.

Aetherphosphorsaures Bleioxyd: $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ 2\,PbO \end{matrix}\right\} . PO_5$; schlägt sich beim Vermischen einer Auflösung des Barytsalzes mit essigsaurem Bleioxyd als weifses krystallinisches Pulver ohne Krystallwasser nieder. Es ist unter allen Salzen das schwerlöslichste.

Aetherphosphorsaures Kali. Es ist gleich dem Natronsalze in Wasser äufserst löslich, schwer krystallisirbar und leicht zerfliefslich. Beim Erhitzen schmilzt es in seinem Krystallwasser.

Aetherphosphorsaurer Kalk: $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ 2\,CaO \end{matrix}\right\} . PO_5 + 4$ aq. Beim Vermischen der wässrigen Lösung des Barytsalzes mit Chlolcalciumlösung schlägt es sich in glänzenden, glimmerartigen Blättchen nieder, ist schwierig in reinem, aber leicht in saurem Wasser löslich.

Aetherphosphorsaures Silberoxyd gleicht sehr dem Kalksalz und enthält wie dieses Krystallwasser.

Die der Phosphorsäure entsprechende, von Wurtz entdeckte Schwefelphosphorsäure, welche als dreibasische Phosphorsäure zu betrachten ist, worin 2 At. Schwefel die Stelle von 2 At. Sauerstoff einnehmen, bildet mit dem Aethyloxyd eine der Aetherphosphorsäure entsprechende

Aetherschwefelphosphorsäure. Sie ist von Cloez [1]) entdeckt.

Formel: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\2\,HO\end{matrix}\right\}.P\left\{\begin{matrix}S_2\\O_3\end{matrix}\right.$

Diese Säure entsteht durch Einwirkung von Phosphorschwefelchlorid auf wasserhaltigen Alkohol. Hierbei bilden sich aus 1 At. Phosphorschwefelchlorid 1 At. Alkohol und 4 At. Wasser, 1 At. Aetherphosphorschwefelsäure und 3 At. Salzsäure nach folgender Gleichung:

$$C_4H_5O.HO + P\left\{\begin{matrix}S_2\\Cl_3\end{matrix}\right. + 4\,HO = \left.\begin{matrix}C_4H_5O\\2\,HO\end{matrix}\right\}.P\left\{\begin{matrix}S_2\\O_3\end{matrix}\right. + 3\,HCl.$$

Durch Sättigen der sauren Lösung mit kohlensaurem Baryt, Kalk, Strontian etc. erhält man die entsprechenden löslichen und krystallirenden Salze der Säure. Das Barytsalz hat die Zusammensetzung:

$\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\2\,BaO\end{matrix}\right\}.P\left\{\begin{matrix}S_2\\O_3\end{matrix}\right.$ + aq. (Cloez). — Das Kali und Natronsalz wird auch direct erzeugt durch Zusammenbringen einer alkoholischen Lösung von Kali oder Natron mit Phosphorschwefelchlorid. Sie sind in Wasser leicht löslich. —

*H. K.*

Aetherschleimsäure, von Malaguti [2]) entdeckt.

Formel: $C_4H_5O.C_6H_4O_7 + HO.C_6H_4O_7$.

Sie entsteht durch freiwillige Zersetzung einer wässrigen Auflösung von nicht völlig reinem schleimsauren Aethyloxyd. Malaguti beobachtete, dass eine solche Lösung zuweilen plötzlich anfing sauer zu werden und einen alkoholischen Geruch annahm, doch gelang es ihm nicht, diese Metamorphose stets willkührlich einzuleiten. Die saure Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten einen Rückstand, woraus man durch Behandeln mit Alkohol Schleimsäure und neutrales schleimsaures Aethyloxyd auszieht. Das Ungelöste, mit siedendem Wasser behandelt und daraus so oft umkrystallisirt, bis die Lösung nicht mehr durch Ammoniak getrübt wird, liefert zuletzt reine Aetherschleimsäure. Dieselbe schiefst in weifsen, asbestähnlichen Prismen an, deren Basis ein Parallelogramm ist. Sie besitzt einen stark sauren Geschmack, ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol wenig löslich, schmilzt bei 190° C. und erleidet dabei eine Veränderung; die geschmolzene Masse nimmt hernach beim Erstarren eine glasähnliche Beschaffenheit an, nach einiger Zeit wird sie weich und undurchsichtig.

Sie bildet mit Basen gleich der Aetherschwefelsäure Doppelsalze. Das Ammoniaksalz: $C_4H_5O.C_6H_4O_7 + NH_4O.C_6H_4O_7$, entsteht durch Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf die freie Säure, welche sich dabei erhitzt und erstarrt. Es ist in Wasser sehr löslich, aber geschmacklos, und besitzt eine schwach saure Reaction. Ihre wässrige Auflösung erzeugt mit den Baryt-, Strontian-, Blei-, Kupfer- und Silbersalzen Niederschläge, die sich in Essigsäure leicht lösen. In Chlorcalciumlösung bringt es nur eine geringe, in Zink- und Manganchlorürlösung gar keine Fällung hervor. — Durch Kochen mit Silberoxyd wird die Aetherschleimsäure zersetzt, wobei unter Reduction eines Theiles des Silberoxyds Kohlensäure entweicht, und eine durch gelindes Erhitzen explodirende Silberverbindung entsteht. Letztere ist noch nicht näher untersucht.

*H. K.*

---

[1]) Comptes rendus. T. XXIV. p. 388.
[2]) Comptes rendus. T. XXII. p. 857.

## Aetherschwefelphosphorsäure s. Aetherphosphorsaure Salze.

## * Aetherschwefelsaure Salze.

Aetherschwefelsaures Ammoniak: $C_4H_5O.SO_3 + NH_4O.SO_3$. Das krystallisirte Salz enthält gleich dem Kalisalze kein Krystallwasser.

Aetherschwefelsaures Bleioxyd. Das neutrale Salz: $C_4H_5O.SO_3 + PbO.SO_3 + 2$ aq. enthält zwei At. Krystallwasser (7,95 Procent), welche es im Vacuum über Schwefelsäure und beim Erwärmen unter 30° an der Luft verliert. Die Krystalle erleiden nicht nur beim Erwärmen, sondern auch schon bei gewöhnlicher Temperatur der Luft eine langsame Zersetzung, wobei sie in Aether, Weinöl, schwefelsaures Bleioxyd und freie Schwefelsäure zerfallen. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, der es aus der weingeistigen Auflösung niederschlägt. — Das basische Salz: $C_4H_5O.SO_3 + PbO.SO_3 + PbO$, welches man durch Digestion des neutralen Salzes mit frisch gefälltem Bleioxyd erhält, reagirt neutral, und ist viel beständiger als jenes. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich, krystallisirt nicht, sondern trocknet im Vacuum zu einer amorphen Masse ein, welche an der Luft feucht wird, und bei behutsamen Erhitzen Alkohol und ätherschwefelsaures Aetherol, letzteres in reichlicher Menge, ausgiebt. Erst nach starkem anhaltenden Kochen seiner wässerigen Lösung wird es unter Abscheidung von schwefelsaurem Bleioxyd zersetzt. Kohlensäure schlägt die Hälfte seines Bleigehaltes nieder. — Aetherschwefelsaures Bleioxyd-Ammoniak entsteht, nach Marchand, durch Uebersättigen des neutralen Bleisalzes mit Ammoniak. Beim langsamen Verdampfen des Filtrats schlägt sich unter Verdunstung von Ammoniak Bleioxyd nieder. Wird darauf der Rückstand mit Wasser ausgezogen, und die filtrirte Lösung bei gelinder Wärme verdunstet, so schiefst das Doppelsalz in Schuppen an, welche denen des sauren margarinsauren Kalis gleichen.

Aetherschwefelsaures Eisenoxyd krystallisirt schwierig in gelben, an der Luft zerfliefslichen und leicht zersetzbaren Tafeln. — Das Oxydulsalz bildet sich unter Wasserstoffentwickelung beim Auflösen von metallischem Eisen in Aetherschwefelsäure, und giebt eine farblose süfsliche Flüssigkeit, woraus grünliche, sehr leicht zersetzbare vierseitige Säulen anschiefsen.

Aetherschwefelsaures Kadmiumoxyd: $C_4H_5O.SO_3 + CdO.SO_3 + 2$ aq., bildet lange, wasserhelle Prismen, verliert sein Krystallwasser im Vacuum über Schwefelsäure, ohne sich weiter zu zersetzen. Ist in Alkohol und Wasser löslich, in Aether unlöslich.

Aetherschwefelsaures Kali. Eine neutrale Lösung dieses Salzes erleidet gleich den meisten übrigen ätherschwefelsauren Salzen beim Kochen eine rasche Zersetzung in Alkohol und saures schwefelsaures Kali, und kann daher nur durch behutsames Abdampfen bei sehr gelinder Wärme rein erhalten werden. Versetzt man aber die Flüssigkeit zuvor mit einigen Tropfen Aetzkalilauge oder kohlensaurem Kali, so dass sie schwach alkalisch reagirt, so verträgt sie heftiges Kochen und Abdampfen bei

starkem Feuer bis zur Syrupconsistenz. Es ist daher, da es überdiefs kein Krystallwasser enthält, unter allen ätherschwefelsauren Salzen am geeignetsten zur Darstellung anderer Aetherverbindungen. Man kann sich auf folgende Weise in kurzer Zeit grofse Mengen davon bereiten: Gleiche [1]) Theile starker Alkohol und Schwefelsäure werden in einer Porcellanschaale auf die Weise gemischt, dass man ersteren behutsam auf die Schwefelsäure giefst, auf der er als leichtere Flüssigkeit schwimmt, ohne dass eine merkbare Vereinigung und Erhitzung eintritt. Die beiden Flüssigkeitsschichten werden darauf mit einem Porcellanspatel durch rasche Bewegung unter einander gemischt, wobei sie sich bis circa 80° — 100° erhitzen. Die nach dem Erkalten mit viel Wasser verdünnte, schwach gefärbte saure Flüssigkeit wird alsdann so lange mit Kalkmilch versetzt, als sie noch sauer reagirt, durch ein leinenes Tuch geseiht, und das Filtrat mit kohlensaurem Kali gefällt, bis die Lösung schwach alkalisch reagirt. Der gröfste Theil des in Lösung befindlichen Kalisalzes lässt sich nach kurzem Stehen der milchigen Flüssigkeit in einem hohen cylindrischen Gefäfse mit dem Heber abnehmen, worauf man den Rückstand auf ein leinenes Filter bringt, welches man nach einmaligem Auswaschen mit Wasser auspresst. Die vereinten Lösungen, welche nicht einmal klar zu seyn brauchen, werden rasch eingekocht, wobei sich das durch Zersetzung des dem Kalksalze beigemengten Gypses entstandene schwefelsaure Kali allmälig niederschlägt. Noch ehe das im Wasser sehr lösliche ätherschwefelsaure Kali zu krystallisiren beginnt, wird die concentrirte Salzlauge von jenem abfiltrirt, und dann unter fleifsigem Umrühren des krystallisirenden Liquidums weiter eingeengt, und zuletzt, wenn die Masse anfängt zähe zu werden, im Wasserbade zur Trockne gebracht.

Das ätherschwefelsaure Kali ist in verdünntem Alkohol und Wasser leicht löslich, und zerfliefst an der Luft. In absolutem Alkohol und Aether ist es unlöslich.

Aetherschwefelsaures Kobaltoxyd: $C_4HO . SO_3 + CoO . SO_3 + 2$ aq. Grofse, dunkelrothe, luftbeständige Krystalle, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Es verliert im Vacuum über Schwefelsäure nur einen Theil seines Krystallwassers, aber bei 94° beide Atome desselben (= 9,5 Procent) vollständig.

Aetherschwefelsaures Kupferoyxd: $C_4H_5O . SO_3 + CuO . SO_3 + 4$ aq., schiefst in blauen, luftbeständigen, achtseitigen Tafeln an, die weder im Vacuum noch bei 100° Krystallwasser verlieren. Schon wenige Grade über 100° fängt es unter Ausgabe von Wasser an, sich zu zersetzen.

Aetherschwefelsaures Lithion: $C_4H_5O . SO_3 + LiO . SO_3 + 2$ aq. Die Lösung giebt beim Abdampfen im Vacuum über Schwefelsäure grofse wasserklare, an der Luft zerfliefsliche Krystalle, welche von der Mutterlauge befreit, im Vacuum ihr Krystallwasser verlieren.

Aetherschwefelsaure Magnesia: $C_4H_5O . SO_3 + MgO . SO_3 + 4$ aq. Quadratische Tafeln oder vierseitige Prismen; verliert bei 80° C. und im Vacuum über Schwefelsäure nur die Hälfte seines Krystallwassers. Die beiden andern Wasseratome gehen erst bei 90° C.

---

[1]) Millon in den Annal. de Chim. et de Phys. 3ième Sér. T. XIX. p. 228.

weg. Seine wässrige Auflösung wird von allen Salzen der Aetherschwefelsäure am leichtesten zersetzt.

Aetherschwefelsaures Manganoxydul: $C_4H_5O . SO_3 + MnO . SO_3 + 4$ aq., schiefst in morgenrothen, sehr luftbeständigen Tafeln an mit 4 At. = 19,6 Procent Krystallwasser, welches sehr schwierig, im Vacuum über Schwefelsäure bei einer Temperatur von 20° C. erst nach mehreren Wochen vollständig entweicht.

Aetherschwefelsaures Natron: $C_4H_5O . SO_3 + NaO . SO_3 + 2$ aq. Es besitzt so grofse Neigung zu effloresciren, dass es nur schwierig in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten ist. Es ist in Alkohol löslich, aus der heifs gesättigten alkoholischen Lösung schiefst, nach Marchand, eine Verbindung an, welche Alkohol an der Stelle des Krystallwassers enthält. Dieselbe Verbindung soll durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Aether als krystallinisches Pulver zu Boden fallen, beim Auswaschen mit Aether jedoch den Krystall-Alkohol an diesen wieder abgeben.

Aetherschwefelsaures Nickeloxyd: $C_4H_5O . SO_3 + NiO . SO_3 + 2$ aq. Grüne körnige Krystalle, die ihr Krystallwasser, wie das Kobaltsalz, bei 94 C. verlieren.

Aetherschwefelsaures Quecksilberoxyd wird beim freiwilligen Verdunsten der Auflösung in einer lufthaltigen Glocke über Schwefelsäure als gelbliche Krystallmasse erhalten, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht zersetzt.

Aetherschwefelsaures Silberoxyd: $C_4H_5O . SO_3 + AgO . SO_3 + 2$ aq. Kleine glänzende Krystallschuppen, deren Wassergehalt = 7,15 Proc. weder im Vacuum noch durch Wärme ohne Zersetzung auszutreiben ist.

Aetherschwefelsaurer Strontian: $C_4H_5O . SO_3 + SrO . SO_3$. schiefst beim freiwilligen Verdunsten der durch Erwärmen sehr leicht zersetzbaren Auflösung in wasserfreien grofsen Krystallen an, ähnlich dem Barytsalz.

Aetherschwefelsaure Thonerde. Seine Auflösung erleidet schon bei gelinder Wärme und selbst beim Abdampfen im Vacuum eine Zersetzung. Der nicht zersetzte Theil bildet eine gummiartige, an der Luft zerfliefsliche Masse.

Aetherschwefelsaures Uranoxyd trocknet beim Verdunsten zu einer gelben Salzkruste ein, die sich schon zwischen 60° und 70° zersetzt. — Das Oxydulsalz, durch Fällung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Uranoxydul erhalten, bildet eine grünlichgelbe, blumenkohlähnlich effloresciрte Masse, welche an der Luft zerfliefst, schiefst schwierig in regelmäfsigen Krystallen an. Seine Auflösung wird durch Erhitzen sehr leicht zersetzt.

Aetherschwefelsaures Zinkoxyd: $C_4H_5O . SO_3 + ZnO . SO_3 + 2$ aq. Kann durch Auflösung von Zink in Aetherschwefelsäure erhalten werden. Es krystallisirt in grofsen, wasserhellen Tafeln des 1 und 2 gliedrigen Systems, und verliert sein Krystallwaser leicht bei einer Temperatur von 50° bis 60°, so wie im Vacuum über Schwefelsäure. Länger im Vacuum gelassen, wird es zersetzt in Aether, welcher entweicht und

ein feuchtes Gemenge von schwefelsaurem Zinkoxyd und Schwefelsäurehydrat zurücklässt. *H. K.*

## Aetherstearinsäure, s. stearinsaures Aethyloxyd.

## Aethersulfokohlensäure — Xanthogensäure (Zeise) Hydroxanthinsäure, Xanthonsäure, Xanthinsäure; Aethyloxyd-Bisulfocarbonat, saures Aethyl-Oxysulfocarbonat (Berz.); kohlenschwefelsaures Aethyloxydhydrat (J. L.). — Von Zeise entdeckt.

Formel: $C_4H_5O.CS_2 + HO.CS_2$.

Zusammensetzung:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 6 Aeq. | Kohlenstoff . . . . . | 450 | . . . | 29,5 |
| 6 „ | Wasserstoff . . . . . | 75 | . . . | 4,9 |
| 4 „ | Schwefel . . . . . | 800 | . . . | 52,5 |
| 2 „ | Sauerstoff . . . . . | 200 | . . . | 13,1 |
| | | 1525 | | 100,0. |

Die Säure entsteht in Verbindung mit Kali, wenn eine Auflösung von Schwefelkohlenstoff in absolutem Alkohol mit Kalihydrat versetzt wird (s. Aethersulfokohlensaures Kali). Um sie aus dem Kalisalze abzuscheiden, übergiefst man letzteres in einem hohen cylindrischen Gefäfse, während es von aufsen auf 0°C. abgekühlt ist, mit einem erkalteten Gemisch von 1 Th. Schwefelsäure (oder Salzsäure) und 5 Th. Wasser, und mengt beide mittelst Schütteln durch einander. Nach wenigen Minuten hat sich eine milchige Flüssigkeit gebildet, die man alsdann behutsam mit dem gleichen Volumen Wasser mischt, ohne sie stark zu bewegen, worauf sich die Aethersulfokohlensäure in ölartigen Tropfen auf dem Boden des Gefäfses ansammelt. Sobald sich die Flüssigkeit vollkommen geklärt hat, wird sie noch mit viel Wasser verdünnt, darauf das abgeschiedene Oel mit einer Pipette abgehoben und wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen, welches man, da es mit der Zeit zersetzend einwirkt, möglichst rasch wieder abgiefst. Das Product wird zuletzt über Chlorcalcium getrocknet, und muss in einer gut verschlossenen Flasche an einem kühlen Orte aufbewahrt werden.

Die so gereinigte Aethersulfokohlensäure ist ein farbloses ölartiges Liquidum, schwerer als Wasser, darin unlöslich, von eigenthümlichem, der schwefligen Säure ähnlichem starken Geruch und scharfem etwas saurem, hintennach bitterem, adstringirendem Geschmack. Sie röthet Lackmus, und bleicht es nachher, ist leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme, unter Ausgabe einer reichlichen Menge schwefliger Säure. Sie treibt die Kohlensäure der kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden aus und verbindet sich mit diesen Basen. Mit Kupferoxyd erzeugt sie eine gelbe unlösliche Verbindung von sulfokohlensaurem Kupferoxydul, welche sich durch grofse Beständigkeit auszeichnet. Die Säure erleidet sowohl im trocknen wie im feuchten Zustande durch gelindes Erwärmen eine Zersetzung in Schwefelkohlenstoff und Alkohol; schon bei 24° C. fängt sie an trübe zu werden, und geräth ins Kochen, indem Schwefelkohlenstoff entweicht. An der Luft, auch unter Wasser überzieht sie sich mit einer weifsen Kruste. Diese Zersetzung geht noch schneller vor sich, wenn man sie mit lufthaltigem Wasser schüttelt, daher es nicht gelingt, sie aus einer Lösung ihres Kalisalzes mit verdünnten Säuren abzuscheiden, und man gleichfalls nur wenig davon erhält, wenn man die

beim Ueberschütten des festen Salzes mit verdünnter Säure sich bildende milchige Flüssigkeit auf einmal mit einer grofsen Menge Wasser versetzt.

Ueber die rationelle Zusammensetzung der Aethersulfokohlensäure sind verschiedene Hypothesen aufgestellt, und auch jetzt noch die Ansichten der Chemiker getheilt. Zeise, welcher sie entdeckt und ihre Verbindungen am sorgfältigsten studirt hat, hielt sie anfangs für eine Wasserstoffsäure, nachher für eine aus den Elementen von 2 At. Schwefelkohlenstoff und 1 At. Aethyloxyd zusammengesetzte eigenthümliche Sauerstoffsäure, und nannte sie wegen des charakteristischen gelben Niederschlags, welchen sie mit Kupferoxydsalzen erzeugte, Xanthongensäure. Später erhielt jedoch die Ansicht eine allgemeinere Geltung, dass die Xanthongensäure eine nach Art der Aetherschwefelsäure zusammengesetzte Verbindung sey, eine Doppelverbindung von Kohlensufid-Aethyloxyd mit Kohlensulfidhydrat $= C_4H_5O.CS_2 + HO.CS_2$, worin das Wasseratom aber nicht das Aethyloxyd durch andere Basen ersetzt werden kann. Gegen diese Betrachtungsweise ist von Berzelius[1]) der Einwand erhoben, dass die Verbindung eines Sulfids mit einer Sauerstoffbase eine ungewöhnliche sey, und die Ansicht aufgestellt, dass eine alkoholische Lösung von Schwefelkohlenstoff durch Kalihydrat eine ähnliche Zersetzung erfahren müsse, wie die Sulfide durch wässrige Kalilauge erleiden. Wie nämlich z. B. das Arsensulfid, bei seiner Auflösung in Kalilauge, sich nicht zu Arsensulfid-Kali direct damit vereinigt, sondern in arsenigsaures Kali und Arsensulfid-Kalium verwandelt, was daraus erhellt, dass durch Zusatz von Säuren nachher nur ein Theil des Arsensulfids wieder ausgefällt wird, so müsse consequenter Weise durch Zersetzung einer weingeistigen Lösung von Schwefelkohlenstoff mit Kalihydrat die Verbindung $(C_4H_5O.CO_2 + KO.CO_2) + 2\,(C_4H_5S.CS_2 + KS.CS_2)$ entstehen, und demnach die Zusammensetzung der Aethersulfokohlensäure durch die rationelle Formel: $(C_4H_5O.CO_2 + HO.CO_2) + 2\,(C_4H_5S.CS_2 + HS.CS_2)$ ausgedrückt werden. Berzelius nennt sie daher saures Aethyl-Oxysulfocarbonat, das Kalisalz Kalium-Oxysulfocarbonat u. s. f.

Wenngleich eine Verbindung von der Zusammensetzung der Aethersulfokohlensäure, wie sie die Formel $C_4H_5O.CS_2 + HO.CS_2$ ausdrückt, nicht zu den gewöhnlichen gehört, so gewährt diese Formel doch sämmtlichen Zersetzungen der Aethersulfokohlensäure und ihrer Salze, welche bis jetzt studirt sind, eine sehr einfache und befriedigende Interpretation. Schwieriger lassen sich dieselben nach der Berzelius'schen Auffassung erklären; die Zerlegung der freien Aethersulfokohlensäure beim Erwärmen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff ist damit fast unvereinbar. Die Annahme wenigstens, zu der jene Betrachtungsweise drängt, dass in obiger Formel die Kohlensäure des ersten Gliedes ihren Sauerstoff gegen den Schwefel des Schwefeläthyls und Schwefelwasserstoffs austauscht, um Schwefelkohlenstoff und Alkohol zu bilden, ist gewiss mehr als unwahrscheinlich, und hinreichend, die Unhaltbarkeit jener Hypothese darzuthun.

Die Zusammensetzung der Aethersulfokohlensäure lässt noch eine dritte Auslegung zu. Man kann ihre Salze nämlich betrachten als Sulforcarbonate, welche das Glied $C_4H_5O.C\left\{\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\right.$ als Paarling oder integrirenden Bestandtheil von einem Sulfocarbonat enthalten. Die freie

[1]) Lehrbuch der Chemie, fünfte Aufl. Bd. V. S. 755.

Säure würde dann durch die Formel: $C_4H_5O.C\{^{O}_{S} + HS.CS_2$ auszudrücken seyn. Das Glied $C\{^{O}_{S}$ ist zwar nicht im freien Zustande bekannt, aber die Existenz desselben durch die des Chlorkohlenoxyds und Carbamids fast aufser Zweifel gestellt. Bei der Einwirkung von Kali auf eine weingeistige Lösung von Schwefelkohlenstoff würde dieser Betrachtungsweise gemäfs das Kali seinen Sauerstoff gegen die Hälfte des Schwefels von 1 At. Schwefelkohlenstoff austauschen und dabei einerseits Schwefelkalium, anderseits die Verbindung $C\{^{O}_{S}$ entstehen, wovon ersteres mit 1 At. unverändertem Kohlensulfid, letzteres mit 1 At. Aethyloxyd zusammentritt. Uebrigens lassen sich auch gegen diese Betrachtungsweise aus dem Verhalten der Aethersulfokohlensäure und ihrer Salze mehrfache Einwände entnehmen, namentlich sind die Verwandlungen ihres Kalisalzes durch Jod damit nicht in genügende Uebereinstimmung zu bringen. *H. K.*

Aethersulfokohlensaure Salze. Sie können durch Sättigen der freien Säure mit den Basen und kohlensauren Basen oder durch doppelte Zersetzung des Kalisalzes hervorgebracht werden. Die der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser und Alkohol löslich, und besitzen einen kühlenden picanten Geschmack mit einem Nachgeschmak von Hepar; die der Metalloxyde sind fast sämmtlich unlöslich. Alle werden bei der trocknen Destillation zersetzt und liefern aufser zurückbleibendem Schwefelmetall und Kohle ein Gemenge verschiedener flüchtiger Producte, unter denen sich Mercaptan, Schwefeläthyl Schwefelkohlenstoff u. a. finden.

Aethersulfokohlensaures Ammoniumoxyd: $C_4H_5O.CS_2 + NH_4O.CS_2$, durch Neutralisation der freien Säure mit Ammoniak oder durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Ammoniak dargestellt, ist schwierig in fester Gestalt zu erhalten, da es sich beim Abdampfen selbst in Vacuum theilweise zersetzt. Aus dem trocknen Rückstande lassen sich die Zersetzungsproducte durch Aether ausziehen. Eine alkoholische Auflösung von Ammoniak liefert mit Schwefelkohlenstoff kein äthersulfokohlensaures Ammoniak, sondern Kohlensulfid-Ammonium und Ammoniumsulfocyanür, welche nach einander herauskrystallisiren.

Aethersulfokohlensaurer Baryt: $C_4H_5O.CS_2 + BaO.CS_2$, entsteht durch anhaltendes Schütteln einer Auflösung von Kohlensulfid in wasserfreiem Alkohol mit feingepulvertem wasserfreien Baryt oder geschmolzenem Barythydrat. Bei Anwendung von wasserfreiem Baryt hinterlässt das Filtrat nach dem Abdampfen über Chlorcalcium im luftverdünntem Raume eine gummiartige klebrige Masse, welche wahrscheinlich 1 Aeq. Waser enthält; diese geht im luftleeren Raume über Schwefelsäure unter starkem Aufblähen in eine harte Substanz über, welche beim Reiben ein weifses Pulver giebt, und das wasserfreie Barytsalz ist. Wenn man jene klebrige Masse mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet, so nimmt sie schnell eine krystallinische Beschaffenheit an, in welchem Zustande sie 2 At. Wasser enthält. In mehr Wasser löst sie sich auf und scheidet sich beim langsamen Verdunsten desselben in einer Glocke über Schwefelsäure in wasserhellen farblosen Krystallen wieder ab. — Das Salz ist im hohen Grade leicht zersetzbar; seine wässrige oder alko-

holische Lösung zerlegt sich schon bei gelindem Erwärmen in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefelbaryum und andere Producte. Selbst beim Austrocknen und Aufbewahren des krystallisirten Salzes in verschlossenen Gefäfsen tritt zuweilen unter Bildung von unterschwefligsaurem Baryt Zersetzung ein.

Aethersulfokohlensaures Bleioxyd: $C_4H_5O.CS_2 + PbO.CS_2$, scheidet sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen des Kalisalzes und von essigsaurem Bleioxyd nach einiger Zeit als ein weifser krystallinischer Niederschlag ab, welcher ohne Zersetzung an der Luft getrocknet werden kann. Es ist im Wasser, Aether und kalten Alkohol unlöslich, in heifsem Alkohol von 45° ziemlich leicht löslich; von siedendem Alkohol wird es unter Abscheidung von schwarzem Schwefelblei zersetzt, auf gleiche Weise, jedoch viel langsamer, wenn man es mit Wasser anhaltend kocht. Es besitzt übrigens eine grofse Beständigkeit. Verdünnte Schwefelsäure ist fast ohne Einwirkung auf dasselbe, erst ganz concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure scheiden die Aethersulfokohlensäure in ölartigen Tropfen aus. Von trocknem Schwefelwasserstoffgas wird es nicht verändert, und auch, im Wasser zertheilt, nur langsam davon geschwärzt. Schwefelalkalien scheiden Schwefelblei ab unter Bildung von äthersulfokohlensaurem Alkali. Mit verdünnter Kalilauge gekocht, wird es bei einer gewissen Temperatur geschwärzt. Die Lösung enthält nachher äthersulfokohlensaures Kali. Concentrirte Kalilauge im Ueberschuss löst das Bleisalz anfangs bei gelinder Wärme auf, lässt aber beim stärkeren Erhitzen Schwefelblei fallen. — Für sich destillirt schmilzt es, bläht sich auf, wobei Schwefelwasserstoff und Kohlensäure entweichen und Mercaptan (Xanthogenöl Zeise) übergeht, geräth später ins Erglühen und hinterlässt einen kohligen Rückstand von Schwefelblei.

Aethersulfokohlensaures Kali: $C_4H_5O.CS_2 + KO.CS_2$, entsteht durch Schütteln einer Auflösung von Schwefelkohlenstoff in Alkohol mit feingepulvertem Kalihydrat, oder durch Vermischen einer weingeistigen Kalilösung mit Schwefelkohlenstoff. Am zweckmäfsigsten bereitet man dasselbe, nach Sacc[1]), durch Vermischen einer Lösung von reinem Kalihydrat in absolutem Alkohol mit einem Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff. Im Augenblicke, in welchem sich beide Flüssigkeiten mischen, gesteht das ganze Liquidum zu einer aus hellgelben, seidigen, verwebten Nadeln bestehenden festen Salzmasse. Dieselbe wird auf ein Filter gebracht, rasch mit Aether ausgewaschen, darauf zwischen Fliefspapier gepresst und in einer Glocke über Schwefelsäure getrocknet. Wendet man statt des absoluten Alkohols wasserhaltigen an, so scheidet sich das Kalisalz nicht gleich beim Vermischen der beiden Flüssigkeiten, sondern erst durch starke Abkühlung der Mischung bis 0° oder nach Eindampfen derselben im Wasserbade aus; dabei ist jedoch Sorge zu tragen, dass die Temperatur nicht 50° C. übersteigt, weil die Mischung bei dieser Temperatur schon eine Zersetzung erleidet und sich stark gelb färbt in Folge der Bildung von Kohlensulfid-Kalium, welches sich aus der alkoholischen Lösung in orangegelben ölartigen Tropfen abscheidet.

Das äthersulfokohlensaure Kali bildet farblose seideglänzende Nadeln, die im feuchten Zustande an der Luft leicht eine gelbliche Färbung annehmen; es besitzt einen eigenthümlichen schwachen Geruch und star-

[1]) Annalen der Chemie Bd. 51. S. 346.

ken schwefelartigen Geschmack, ist in Wasser leicht löslich, in Aether und Steinöl unlöslich, von absolutem Alkohol bedarf es 6 Theile zur Auflösung; diese wird von Aether gefällt. Seine Lösungen färben die Haut gelb, reagiren neutral, werden aber an der Luft alkalisch und milchig.

Verwandlungen des äthersulfokohlensauren Kalis. 1) Durch Erhitzen. Mit etwas weniger Wasser vermischt, als zu seiner Auflösung in der Kälte erforderlich ist, und erhitzt, fängt die Masse schon zwischen 30° und 35° C. am Boden an sich orangegelb zu färben, und erscheint bei 85° überall braungelb (von gebildetem Kohlensulfid-Kalium). Während dem bilden sich Alkohol, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, welche entweichen:

$$C_4H_5O.CS_2 + KO.CS_2 + 2\,HO = KS.CS_2 + C_4H_5O.HO + HS + CO_2.$$

Bei 100° fängt unter lebhafter Gasentwickelung und noch dunklerer Färbung auch das Kohlensulfid-Kalium an sich zu zersetzen in Schwefelkohlenstoff, welcher entweicht, und in einfach Schwefelkalium, welches beim fortgesetzten Eindampfen durch Einwirkung der Kohlensäure allmälig zum Theil in zweifach Schwefelkalium übergeht (Sacc). — Durch Destillation einer concentrirten wässrigen Lösung mit Kalihydrat erhält man viel Mercaptan mit Alkohol gemengt. Eine Auflösung des trocknen Kalisalzes in absolutem Alkohol verträgt Kochen und Abdampfen bis zur Trockne ohne Zersetzung, aber schon ein sehr geringer Wassergehalt des Salzes oder Alkohols veranlasst sogleich die obige Zersetzung.

Wasserfreies äthersulfokohlensaures Kali, über Kohlenfeuer der trocknen Destillation unterworfen, fängt erst bei 200° an sich zu zersetzen. Es färbt sich dabei von aufsen nach innen orangegelb, zuletzt bei steigender Hitze schwarz, während unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd, Mercaptan und Wasser übergehen. Zweifach Schwefelkalium mit Kohle gemengt bleibt im Rückstande. Nur wenn die Destillation im Oelbade bei 200° vorgenommen wird, bei welcher Temperatur die Zersetzung unvollständig erfolgt, sind dem Mercaptan Spuren von Schwefelkohlenstoff beigemengt (Sacc). — Zeise nennt das bei der trocknen Destillation des Kalisalzes übergehende gelbe ölartige Destillat Xanthogenöl, es besteht nach ihm aus einem Gemenge von Mercaptan und einer anderen Substanz, dem von ihm sogenannten Thialäther. — Nach Couerbe enthält Zeise's Xanthogenöl noch zwei andere ölartige, stinkende Verbindungen, die er Xanthil und Xanthurin nennt, und wovon ersteres die Zusammensetzung $C_4H_5O_3$, letzteres die Formel: $C_8H_8SO_4$ haben soll. Beim Kochen mit weingeistiger Kalilauge soll das Xanthurin essigsaures Kali liefern. Aufserdem enthalten die bei obiger Destillation entweichenden Gase, nach Couerbe, aufser Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff noch ein nach Mercaptan riechendes Gas, welches er Xanthingas nennt und dem er die Zusammensetzung $C_2HS_2O_2$ zuschreibt. Seine Versuche über diesen Gegenstand tragen zu sehr den Stempel der Ungenauigkeit und Unzuverlässigkeit, weshalb ausführlichere Angaben über dieselben überflüssig erscheinen. Auch ist es Sacc nicht gelungen, irgend eins dieser Producte wiederzufinden.

Ein Gemenge von äthersulfokohlensaurem Kali und Schwefel giebt bei der trocknen Destillation ein schweres nach zweifach Schwefeläthyl riechendes, nicht genauer untersuchtes Oel (Zeise).

2) Durch Chlor wird das trockne Salz schon in der Kälte unter Wärmeentwickelung und Bildung von Chlorkalium zersetzt, dabei ent-

weicht ein brennbares schwefelhaltiges Gas und ein stark nach Salzsäure riechendes saures mit grünlicher Flamme verbrennendes Oel (Zeise). Beide Producte sind nicht genauer untersucht.

3) Durch Jod. Eine weingeistige Lösung des äthersulfokohlensauren Kalis löst Jod in beträchtlicher Menge auf und liefert damit zwei verschiedene Producte, je nachdem man die Auflösung erwärmt oder bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen lässt. Im letzteren Falle scheiden sich aus einer genau mit so viel Jod gesättigten Lösung des Kalisalzes, als dies noch eine bleibende Färbung verursacht, nach einigen Tagen Krystallblätter ab, die durch Waschen mit Wasser von anhängendem Jodkalium gereinigt werden. Dieselbe Substanz schlägt sich auch beim Vermischen einer wässrigen Lösung des Salzes mit Jodtinctur als weifses Pulver nieder. Die Krystalle schmelzen schon durch die Wärme der Hand zu einem gelblichen Oele, daher man im Sommer statt der Krystalle meist nur ein Oel erhält.

Diese Verbindung besitzt, nach Desains [1]), welcher sie entdeckt hat, die Zusammensetzung $C_4H_5O . C_2S_4O$. Die Veränderung des äthersulfokohlensauren Kalis durch Jod besteht demnach blofs darin, dass ihm durch dieses sein Kalium entzogen wird, während die übrigbleibenden Elemente zu der neuen Verbindung zusammentreten:

$$(C_4H_5O.CS_2 + KO.CS_2) + I = C_4H_5O.C_2S_4O + KI.$$

Dieselbe krystallisirt aus ihrer Auflösung in Alkohol oder Aether unter dem Recipienten der Luftpumpe in langen glänzenden, farblosen Prismen, von denen zwei Seiten so ausgebildet sind, dass die Krystalle zuweilen das Aussehen von langen Tafeln haben (Debus). Sie besitzt einen scharfen an Senf erinnernden Geschmack und einen nicht unangenehmen camphorartigen Geruch, und hat die Eigenthümlichkeit, dass sich durch Erwärmen über ihren Schmelzpunkt hinaus ihre Krystallisationsfähigkeit bedeutend vermindert. Bis 100° erwärmt, erstarrt sie erst bei 0° C.; wenn man aber die Temperatur auf 120° erhöht, so bleibt sie auch bei 0° C. noch flüssig (Debus).

Ammoniakgas verwandelt sie, am leichtesten bei einer Temperatur von 60°—70°, wobei sie sich zuerst unter vollständiger Absorption des Gases und Bildung von Schwefelwasserstoff gelb färbt, und nachher unter Abscheidung von Schwefel plötzlich anfängt zu schwärzen, in eine neue krystallinische Verbindung, welche die Zusammensetzung: $C_4H_5O . C_2S_2ONH_2$ (vielleicht $C_4H_5O.C\begin{cases}O\\NH_2\end{cases},CS_2$) hat. Wenn man die Operation in dem Augenblicke, wo die Schwärzung eintritt, und das Ammoniak unabsorbirt durchgeht, unterbricht, und die ölartige Flüssigkeit in einer flachen Schaale 24 Stunden lang sich selbst überlässt, so findet sich nach Verlauf dieser Zeit am Boden noch eine Portion Schwefel abgeschieden, und die Flüssigkeit ist farblos geworden. Sie wird abgegossen, mit ein wenig Alkohol verdünnt, filtrirt und im Exsiccator über Schwefelsäure sich selbst überlassen, worauf nach wenigen Tagen jene amidhaltige Verbindung in farblosen $^1/_2$ Zoll langen, rhombischen, fast würfelförmigen Krystallen von obiger Zusammensetzung anschiefst. Sie löst sich leicht, und fast in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether, schwieriger in Wasser, wovon sie 15 bis 20 Theile bedarf. Sie besitzt einen stechenden salzigen Geschmack und verbreitet geschmolzen einen knoblauchartig-

[1]) Annal. de Chimie et de Phys. 3 ième sér. T. XX. p. 469.

gen Geruch; schmilzt bei 36° C. Bei 100° fängt sie an sich zu zersetzen. — Die alkoholische Lösung fällt Platinchlorid in gelben Krystallblättchen, in Kupfer-, Blei- und Silberlösungen bringt sie keinen Niederschlag hervor. Durch ätzende Alkalien wird sie in Alkohol und Schwefelcyanmetall, durch concentrirte Salzsäure in Salmiak und einen ölartigen flüchtigen Körper von unbekannter Zusammensetzung verwandelt. Quecksilberoxyd und Bleioxyd entziehen ihr den Schwefel unter Bildung von noch nicht näher untersuchten Producten. Salpetersäure zersetzt sie mit Heftigkeit

Ihre Bildung kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$C_4H_5O.C_2S_4O + 2\,NH_3 = C_4H_5O.C_2S_2ONH_2 + NH_4S + S.$$

Aufserdem finden sich unter den Zersetzungsproducten der Verbindung $C_4H_5O.C_2S_4O$ durch Ammoniak noch Schwefelcyanammonium, Kohlensulfid-Ammonium und Schwefelkohlenstoff. Letzterer verdankt seine Entstehung wahrscheinlich einer anderen Umsetzung der Elemente, etwa in folgendem Sinne:

$$2\,(C_4H_5O.C_2S_4O) + NH_3 = C_4H_5O.C_2S_2ONH_2 + C_4H_5O.HO + 2\,CS_2 + 2\,S.$$

Das Schwefelcyanammonium und Kohlensulfid-Ammonium sind offenbar secundäre Zersetzungsproducte, entstanden durch Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Ammoniak und Schwefelammonium.

Dieselbe Metamorphose, welche der Körper $C_4H_5O.C_2S_4O$ durch Ammoniakgas erleidet, bewirkt auch wässriges Ammoniak. Mit der zehnfachen Menge desselben in einem Cylinder übergossen, löst er sich nach wenigen Tagen bis auf ein wenig Schwefel völlig auf. Wenn man die davon getrennte Flüssigkeit alsdann so lange im Wasserbade verdampft, bis ihre gelbe Farbe verschwunden ist, den ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und das Filtrat sich überlässt, so krystallisirt jene amidhaltige Verbindung heraus (Debus [1]).

In einer alkoholischen Lösung von $C_4H_5O.C_2S_4O$ bewirkt Ammoniakgas ebenfalls eine Abscheidung von Schwefel und eine dunkelbraunrothe Färbung der Flüssigkeit; diese hinterlässt, wenn man sie im Vacuum verdampft, halbkrystallinische Rinden, welche aus einem Gemenge zweier Verbindungen bestehen, deren eine in Aether löslich ist und beim Verdunsten desselben in grofsen biegsamen Nadeln anschiefst. (Desains).

Wird die trockne Verbindung in einer Retorte erhitzt, so destillirt zwischen 200°—210° C. ein Theil derselben unverändert über, zum gröfsten Theile wird sie aber zersetzt in Kohlensulfid-Aethyloxyd: $C_4H_5O.CS_2$ (s. d.), Kohlenoxydgas und Schwefel, welcher zurückbleibt:

$$C_4H_5O.C_2S_4O = C_4H_5O.CS_2 + CO + 2\,S.$$

Gewöhnlich entweicht mit dem Kohlenoxyd mehr oder weniger Kohlensäure, wobei dann zugleich auch Schwefelkohlenstoff erzeugt wird. Der zurückgebliebene Schwefel ist in der Regel von etwas kohliger Substanz schwärzlich gefärbt.

Dieselbe Zersetzung geht vor sich, wenn man die mit Jod gesättigte farblose alkoholische Lösung des äthersulfokohlensauren Kalis, anstatt bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen zu lassen, kocht und davon etwa $^3/_4$ seines Volumens abdestillirt. Das Kohlensulfid-Aethyloxyd bleibt mit Schwefel und Jodkalium gemengt zurück, während Kohlenoxydgas

---

[1]) Die obigen Angaben über das Verhalten der von Desains entdeckten Verbindung gegen Ammoniak sind einer noch nicht publicirten Arbeit des Dr. Debus entnommen.

Digitized by

entweicht. Die Entwickelung von Kohlenoxydgas war früher übersehen, und daher die Verwandlung des äthersulfokohlensauren Kalis durch Jod schwierig zu erklären gewesen; erst Desains Versuche haben darüber vollständigen Aufschluss gegeben.

4) Durch Säuren. Mäfsig verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure scheiden daraus die Aethersulfokohlensäure ab. Salzsäuegas entbindet aus dem trocknen Salze unter lebhafter Einwirkung Schwefelkohlenstoff und eine nicht näher untersuchte ätherartige Verbindung. Schwefligsaures Gas erzeugt damit unterschwefligsaures Salz, und neben andern flüchtigen Producten Mercaptan. Rauchende Salpetersäure wirkt so heftig ein, dass oft eine Entzündung erfolgt. Im Rückstande findet sich dann eine reichliche Menge Schwefelsäure.

Aethersulfokohlensaurer Kalk bildet sich langsam durch Schütteln einer weingeistigen Lösung von Schwefelkohlenstoff mit Kalkhydrat und bleibt beim Verdunsten der filtrirten Lösung als unkrystallinische gummiartige Masse zurück.

Aethersulfokohlensaures Kupferoxydul: $C_4H_5O.CS_2 + Cu_2O.CS_2$. Durch Fällung eines Kupferoxydsalzes mit äthersulfokohlensaurem Kali entsteht zuerst ein schwarzbrauner Niederschlag, vielleicht das Kupferoxydsalz, welches sich schnell in einen flockigen oder bei gröfserer Concentration käsigen Körper von schön gelber Farbe verwandelt. Dieser ist das Kupferoxydulsalz, von dessen Farbe die Säure den Namen Xanthogensäure erhalten hat. Durch den bei der Reduction des Oxyds zu Oxydul frei werdenden Sauerstoff erleidet ein Theil des äthersulfokohlensauren Kalis wahrscheinlich in derselben Weise eine Zersetzung, wie durch Einwirkung von Jod. Denn es bildet sich neben dem Kupferoxydsalze unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel eine ölartige Verbindung, welche, nach Zeise, mit dem Kohlensulfid-Aethyloxyd isomerisch ist; sie ist von ihm Xanthelen (s. unten) genannt. — Um das Kupferoxydulsalz rein, namentlich frei von Schwefel und dem Xanthelen zu erhalten, muss man, nach Zeise, eine alkoholische Lösung von Kupferchlorid oder essigsaurem Kupferoxyd mit weingeistigem äthersulfokohlensauren Kali im Uebermaafs fällen, den Niederschlag zuerst und so lange, als das Durchlaufende noch durch Wasser getrübt wird, mit Alkohol und hernach mit Wasser auswaschen, und darauf an der Luft trocknen.

Die abfiltrirte weingeistige Lösung setzt nach einigen Wochen eigenthümliche, nicht näher untersuchte Krystalle ab, vielleicht die von Desains durch Zersetzung des kohlensauren Kalis durch Jod erhaltene Verbindung $C_4H_5O.C_2S_4O$. Durch Fällen wässriger Lösungen jener beiden Salze bekommt man das Kupferoxydulsalz stets mit Xanthelen und Schwefel verunreinigt. Es bedarf alsdann eines längeren Auswaschens mit Alkohol oder Aether.

Das äthersulfokohlensaure Kupferoxydul zeichnet sich durch eine grofse Beständigkeit aus. Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure verändern es in der Kälte nicht; damit erhitzt, bewirkt ersteres vollständige Zerstörung, letzteres verwandelt es in freie Aethersulfokohlensäure und Kupferchlorür. Salpetersäure löst es unter Gasentwickelung mit grünlichgelber Farbe auf, und hinterlässt eine undurchsichtige fettartige Masse von unbekannter Natur. Schwefelwasserstoffwasser wirkt wenig darauf ein, Schwefelkalium schwärzt es augenblicklich. Auch beim Kochen mit Kalilauge geht die gelbe Farbe allmälig in Schwarzbraun über. Wird bei seiner Fällung

ein Ueberschuss von essigsaurem Kupferoxyd angewandt, so bleibt ein geringer Theil des gelben Salzes in diesem gelöst.

Der trocknen Destillation unterworfen, entweicht eine ölartige Flüssigkeit und ein eigenthümlich riechendes Gas, während sich der Rückstand allmälig schwarz färbt.

Das Xanthelen genannte Oel, welches, wie oben erwähnt, neben dem Kupferoxydulsalze gebildet wird, gewinnt man aus dem nach der Fällung alkoholischer Lösungen von wasserfreiem Kupferchlorid und äthersulfokohlensaurem Kali erhaltenen, vom Niederschlage getrennten Filtrat, indem man den Alkohol im Wasserbade abdestillirt, den Rückstand mit Aether auflöst, die Lösung vom zurückbleibenden Chlorkalium und Schwefel abfiltrirt, darauf vom noch beigemengten Alkohol durch Schütteln mit Wasser befreit, und die oben auf schwimmende Schicht, eine Auflösung des Xanthelens in Aether, durch Verdampfen zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure vom Aether befreit. Von dem noch beigemengten Schwefel wird der ölartige Rückstand durch Destillation mit einer Kochsalzlösung getrennt, worauf man das übergehende reine Xanthelen über Chlorcalcium trocknet.

Es ist ein blassgelbes, im Wasser unlösliches, mit Aether und Alkohol mischbares ölartiges Liquidum von 1,105 specif. Gewicht und eigenthümlichem von dem des Kohlensulfid-Aethyloxyds verschiedenen Geruch. Zeise fand 39,0 Proc. Kohlenstoff und 6,6 Wasserstoff, während die Formel $C_4H_5O.CS_2$ dieselbe Menge Wasserstoff, aber 40,0 Proc. Kohlenstoff erfordert. Bei der trocknen Destillation wird es verkohlt und liefert ein dem Xanthogenöl ähnlich riechendes Destillat. Eine alkoholische Kalilösung zersetzt es unter Bildung eines Salzgemenges von äthersulfokohlensaurem Kali und Schwefelkalium. Es löst Jod mit brauner Farbe auf, ohne dadurch verändert zu werden.

Wenn man die obigen Angaben zusammenfasst, und die von Couerbe gemachte Beobachtung in Erwägung zieht, dass Aether dem frisch gefällten äthersulfokohlensauren Kupferoxydul ein grünliches Oel entzieht, welches sich beim Verdunsten des Aethers in leicht (durch die Wärme der Hand) schmelzbare grofse Krystallen verwandelt (wahrscheinlich Desains Verbindung: $C_4H_5O.C_2S_4O$), so muss die Vermuthung Raum gewinnen, dass Zeise's auf die angegebene Weise gereinigte Xanthelen aus Kohlensulfid-Aethyloxyd besteht, gemengt mit einer gröfseren oder geringeren Menge jener von Desains beschriebenen Verbindung. Die Gleichung:

$$2(C_4H_5O.CS_2 + KO.CS) + 2\,CuCl = (C_4H_5O.CS_2 + Cu_2O.CS_2) + C_4H_5O.C_2S_4O + 2\,KCl,$$

würde alsdann von der bei der Fällung des Kupferoxydulsalzes Statt habenden primären Zersetzung Rechenshaft geben. — Nach Debus Beobachtungen stimmt das Xanthelen in seinen Haupteigenschaften mit dem von Desains entdeckten krystallinischen Körper überein, und unterscheidet sich von diesem nur dadurch, dass es eine gelbliche Farbe besitzt und dass es viel schwieriger erstarrt. Bei einer Temperatur von 0° C. wurde es erst nach 12 Stunden fest.

Aethersulfokohlensaures Natron: $C_4H_5O.CS_2 + NaO.CS_2$, wird wie das Kalisalz bereitet, nur geht die Bildung desselben etwas langsamer von Statten. Durch Verdunsten seiner weingeistigen Lösung in schwach luftverdünntem Raume über Schwefelsäure schiefst es in farblosen oder mehr oder weniger gelb gefärbten durchscheinenden rhombischen

Digitized by Google

Tafeln an, oder bildet eine krystallinische Masse, die beim Umkrystallisiren regelmäfsige, meist nadelförmige Krystalle liefert.

Aethersulfokohlensaures Zinkoxyd setzt sich beim Vermischen des Kalisalzes mit schwefelsaurem Zinkoxyd als schweres weifses krystallinisches Pulver ab. Es ist im Wasser unlöslish, aber selbst in verdünntem Alkohol in nicht unbeträchtlicher Menge löslich. Beim Erhitzen schmilzt es unter Aufblähen zu einer grünlichen Masse, woraus Salzsäure ein nach Schwefelwasserstoff riechendes Gas entwickelt. Durch stärkeres Erhitzen wird dieselbe wieder flüssig, schwärzt sich und sublimirt zuletzt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Mit Quecksilberchlorid giebt das äthersulfokohlensaure Kali einen weifsen krystallinischen sich nach Monaten gelblich färbenden Niederschlag, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und Silberoxyd bei starker Concentration schwarze, bei gröfserer Verdünnung gelbe, sich besonders unter Mitwirkung des Lichtes rasch schwärzende Fällungen. Die Salze von Wismuthoxyd und Zinnoxydul bilden ebenfalls gelbe Niederschläge. *H. K.*

Aethertraubensäure, zweifach traubensaures Aethyloxyd. — Von Guerin Vary entdeckt.

Formel der krystallisirten Säure: $C_4H_5O.C_4H_2O_5 + HO.C_4H_2O_5 + aq.$

Die Aethertraubensäure gleicht in allen Beziehungen der Aetherweinsäure (s. d.); sie wird erhalten, wenn man 1 Th. Traubensäure mit 5 Th. Alkohol destillirt und das Uebergegangene von Zeit zu Zeit zurückgiefst. Zuletzt wird der Rückstand, wenn er beinahe Syrupsconsistenz erlangt hat und beim Erkalten nichts mehr absetzt, mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und das vom unlöslichen traubensauren Baryt abfiltrirte äthertraubensaure Salz durch Schwefelsäure zerlegt. Aus der vom schwefelsauren Baryt getrennten Flüssigkeit scheidet sich beim Abdampfen in Vacuum die Aethertraubensäure in Krystallen ab, die 1 At. Krystallwasser enthalten, im Uebrigen aber, namentlich in ihrem Verhalten mit der Aetherweinsäure die gröfste Aehnlichkeit besitzen. Ihre wässrige Lösung wird beim Kochen, wie jene, in Alkohol und Traubensäure zerlegt. Sie äufsert, wie die Traubensäure, keine Wirkung auf das polarisirte Licht.

Aethertraubensaure Salze. Sie werden auf dieselbe Weise erhalten, wie die ätherweinsauren Salze und stimmen in ihrem Verhalten bei erhöhter Temperatur, gegen Wasser, Alkohol und die Hydrate der Alkalien fast ganz mit jenen überein. Die meisten enthalten 2 At. Krystallwasser; sie verlieren es aber im luftleeren Raume über Schwefelsäure, und besitzen dann dieselbe Zusammensetzung wie die ätherweinsauren Salze.

Aethertraubensaurer Baryt: $C_4H_5O.C_4H_2O_5 + BaO.C_4H_2O_5 + 2$ aq., bildet warzenförmige, aus feinen Prismen zusammengewachsene Krystallgruppen. Ist in Alkohol unlöslich.

Aethertraubensaures Kali: $C_4H_5O.C_4H_2O_5 + KO.C_4H_2O_5 + 2$ aq. Quadratische, an den Enden schief abgestumpfte Prismen, deren Endflächen sich vor den Seitenflächen durch starken Glanz auszeichnen.

Aethertraubensaures Silberoxyd: $C_4H_5O.C_4H_2O_5 + AgO.C_4H_2O_5$, schlägt sich beim Vermischen der wässrigen Lösungen von

salpetersaurem Silberoxyd und äthertraubensaurem Kali krystallinisch nieder. Es ist im Wasser wenig löslich und wird durch's Sonnenlicht leicht geschwärzt. *H. K.*

**Aetherweinsäure, Aetherweinsteinsäure, zweifach-weinsaures (tartrylsaures) Aethyloxyd.** — Von Guerin Vary [1]) entdeckt.

Formel der krystallisirten Säure: $C_4H_5O.C_4H_2O_5 + HO.C_4H_2O_5$.

Sie entsteht, wenn man Weinsäure in wasserfreiem Alkohol bei 65° — 70° C. bis zur Sättigung auflöst und die Lösung einige Stunden auf dieser Temperatur erhält, wobei sie sich in der Regel ein wenig färbt. Sie bildet sich ebenfalls in der Kälte, aber dann viel langsamer. Die so erhaltene saure Flüssigkeit, welche aufser Aetherweinsäure noch freie Weinsäure enthält, wird mit Wasser verdünnt, darauf mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und die vom schwerlöslichen weinsauren Baryt abfiltrirte Lösung des ätherweinsauren Baryts eingedampft, wobei sich nach einiger Zeit noch etwas weinsaures Salz absetzt. Die davon getrennte Lösung wird alsdann vorsichtig so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, als noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt entsteht. Beim Eindampfen der filtrirten sauren Lösung, zuerst durch gelindes Erwärmen und zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure, schiefst die Aetherweinsäure in langen weifsen rhombischen Prismen an. Die Mutterlauge trocknet zuletzt zu einer farblosen Masse ein, von der nämlichen Zusammensetzung.

Die krystallisirte Aetherweinsäure besitzt einen süfslich sauren Geschmack, weniger sauer als die Weinsäure, ist geruchlos, in Alkohol und Wasser leicht auflöslich, an der Luft zerfliefslich, in Aether unlöslich. Sie wird bei 30° weich, schmilzt bei 90° zu einem syrupdicken Liquidum, und fängt bei 140° an, zersetzt zu werden. Bei 165° geräth sie vollständig ins Kochen, und giebt dabei Alkohol, Wasser, Essigäther, Kohlensäure und Kohlenwasserstoff aus. Sie brennt mit blauer Flamme unter Verbreitung des Geruchs von Brenzweinsäure. — Ihre wässrige Lösung lässt sich ohne Zersetznng bei gelinder Wärme abdampfen, aber beim Kochen zerfällt sie in Alkohol und Weinsäure. Eine ähnliche Zersetzung soll sie erleiden, wenn eine verdünnte Lösung in Wasser längere Zeit sich überlassen bleibt. Sie wirkt auf das polarisirte Licht noch weit stärker, als die Weinsäure selbst. — Schwefelsäure löst die Aetherweinsäure ohne Entwickelung von schwefliger Säure auf. Salpetersäure zersetzt sie und bildet Aepfelsäure. *H. K.*

**Aetherweinsaure Salze.** Die Aetherweinsäure verbindet sich mit den Basen und bildet den ätherschwefelsauren Verbindungen ähnliche Doppelsalze, welche 1 At. neutrales weinsaures Aethyloxyd und 1 At. weinsaures Metalloxyd enthalten. Sie werden am besten entweder durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes mit den schwefelsauren Salzen der betreffenden Basen oder durch Sättigen der freien Säure mit den kohlensauren Basen erhalten. Ein Uebermaafs von freiem Alkali oder kohlensaurem Alkali zerlegt sie leicht in weinsaures Salz und Alkohol; dieselbe Zersetzung tritt beim Kochen wässriger Lösungen der neutralen Salze ein. Sie sind zum gröfsten Theile in Wasser und verdünntem Alkohol

[1]) Journal für prakt. Chemie Bd. 9. S. 361.

leicht löslich, in starkem Alkohol schwer löslich. An der Luft erhitzt und entzündet, brennen sie mit blauer, dem brennenden Alkohol ähnlicher Flamme. Der trocknen Destillation unterworfen, geben sie Wasser, Alkohol, Essigäther und im Rückstande zweifach-weinsaures Salz. Dieselben Producte, mit einem ölartigen Körper von sehr bitterm Geschmack gemengt, entstehen durch Erhitzen von trocknen Gemengen der ätherweinsauren Salze mit kohlensaurem Alkali bis 170°. Sie enthalten mit Ausnahme des Silbersalzes Krystallwasser, welches sie im luftleeren Raume über Schwefelsäure verlieren.

Aetherweinsaures Ammoniumoxyd krystallisirt in feinen seideglänzenden biegsamen Nadeln.

Aetherweinsaurer Baryt: $C_4H_5O.C_4H_2O_5 + BaO.C_4H_2O_5 + 2$ aq. Seine Darstellung ist bereits bei der Aetherweinsäure beschrieben. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung über Schwefelsäure schiefst es in grofsen prismatischen Krystallen oder perlemutterglänzenden rhomboidalen Tafeln an, welche sich in 2,6 Theilen Wasser von 23° und 0,8 Theilen kochendem Wasser lösen, in wasserfreiem Alkohol und Holzgeist unlöslich sind. Es schmilzt bei 200° unter Entwickelung von Alkohol- und Aetherdämpfen.

Aetherweinsaures Bleioxyd fällt aus einem Gemisch von essigsaurem Bleioxyd und Aetherweinsäure in weifsen perlemutterglänzenden Krystallnadeln nieder, die in Wasser schwer löslich, in Salpetersäure löslich sind.

Aetherweinsaures Kali: $C_4H_5O.C_4H_2O_5 + KO.C_4H_2O_5 +$ aq., wird am besten durch Fällung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali erhalten, krystallisirt in rhomboidalen Prismen mit Winkeln von 124° und 56°, die an den spitzeren Kanten mit einem Winkel von 112° 13′ abgestumpft sind. Es ist in einer gleichen Gewichtsmenge kalten Wassers, in kochendem in jedem Verhältnisse löslich. Es schmilzt bei 205° C.

Aetherweinsaurer Kalk: $C_4H_5O.C_4H_2O_5 + CaO.C_4H_2O_5 + 5$ aq., lange lamellenförmige Prismen, die bei 100° in ihrem Krystallwasser schmelzen, und sich dann unter Wasserverlust in wasserfreies trocknes Salz verwandeln. Dieses schmilzt bei 210° aufs Neue, und wird bei 215° zersetzt.

Aetherweinsaures Kupferoxyd: $C_4H_5O.C_4H_2O_5 + CuO.C_4H_2O_5 + 6$ aq., schiefst in blauen seideglänzenden, an der Luft verwitternden Nadeln an.

Aetherweinsaures Natron krystallisirt mit $2^1/_2$ At. Krystallwasser in bald rhomboidalen, bald rechteckigen Blättern.

Aetherweinsaures Silberoxyd: $C_4H_5O.C_4H_2O_5 + AgO.C_4H_2O_5$, scheidet sich beim Vermischen concentrirter Lösungen des Kalisalzes im Ueberschuss und von salpetersaurem Silberoxyd in kleinen weifsen, in Wasser löslichen Nadeln ab, die sich im Sonnenlicht anfangs roth, hernach schwarz färben. Die Krystalle vertragen 50° ohne Zersetzung, bei 100° zerlegen sie sich sowohl im trocknen Zustande, wie unter Wasser, und geben reducirtes metallisches Silber.

Aetherweinsaures Zinkoxyd kann durch Auflösung von Zink in Aetherweinsäure erhalten werden, wobei Wasserstoff entweicht; es krystallisirt in rechtwinkligen, fettig anzufühlenden Prismen. *H. K.*

Aethogen s. Borstickstoff (Supplement).

Aethokirrin. Die Blüthen von Linaria vulgaris enthalten einen gelben Farbstoff, der von Riegel [1]) abgeschieden und Aethokirrin (von αἰθων feurig und κιρρος gelb) genannt worden ist. Man erhält es aus dem weingeistigen Extract der Blüthen, indem man dieses zuerst mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist auszieht, die weingeistige Lösung abdampft und den Rückstand mit Aether behandelt, nach dessen Verdunstung es in kleinen krystallinischen, blassgelben Warzen zurückbleibt. Es ist geruch- und geschmacklos, leicht schmelzbar und, wie es scheint, unverändert sublimirbar. In Wasser ist es wenig löslich, leichter in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen. Auch in fetten Oelen löst es sich in geringer Menge. Die Lösungen sind blassgelb. Kaustische Alkalien lösen es mit rother, Aetzammoniak und kohlensaure Alkalien mit gelber Farbe, Säuren und Alaun erzeugen in dieser Lösung gelbe Niederschläge. Von concentrirten Säuren wird es mit rother Farbe gelöst. In der concentrirten wässrigen Lösung entsteht durch Zinnchlorür ein orangegelber, durch essigsaures Blei ein gelblichrother, durch Kupfersalze ein grünlichgelber und durch salpetersaures Quecksilberoxydul und Eisensalze ein bräunlicher Niederschlag. *Str.*

Aethonide, nennt Balmain die Verbindungen des Aethogens (Borstickstoffs) mit Metallen, s. Borstickstoff (Supplement).

* Aethionsäure, Aetherdoppelschwefelsäure (Berzelius), Carbylschwefelsäure (Bd. II. S. 80).

Formel: $C_4H_5O.2SO_3 + 2HO.SO_3$.

Es ist bereits Bd. I. S. 143 und Bd. II. S. 80 angeführt, dass die ursprünglich von Magnus mit dem Namen Aethionsäure belegte Säure, welche er durch Sättigen von Aether oder Alkohol mit wasserfreier Schwefelsäure erhielt, und welche seinen Versuchen zufolge mit der Aetherunterschwefelsäure für isomerisch zu halten war, ein Gemenge mehrerer Verbindungen ist, worin die Aetherunterschwefelsäure den Hauptbestandtheil ausmacht. Magnus [2]) hat später diesen Namen auf eine andere Säure übertragen, die wahrscheinlich ebenfalls einen Gemengtheil der früheren Aethionsäure ausmacht, und welche ihrer empirischen Zusammensetzung nach, so wie in Uebereinstimmung mit dem Verhalten ihrer Salze beim Kochen, als eine Doppelverbindung von Aetherunterschwefelsäure mit 2 At. Schwefelsäure betrachtet werden kann. Ihre Darstellung und Eigenschaften sind bereits unter Carbylschwefelsäure und carbylschwefelsaurer Baryt Bd. II. S. 81 u. 82 ausführlich beschrieben. Sie unterscheidet sich von der Aetherunterschwefelsäure, in welche sie so leicht übergeht, durch die Unlöslichkeit ihres Barytsalzes in Alkohol, und kann dadurch von jener leicht befreit werden. *H. K.*

Aetherdoppelschwefelsäure s. Aethionsäure.

Aethuminsäure. Mit diesem Namen belegt Berzelius die von Erdmann beschriebene und von ihm Thiomelansäure ge-

[1]) Jahrb. für prakt. Pharm. Bd. 5. S. 148.
[2]) Poggendorff's Annalen der Physik. Bd. 47. S. 509.

nannte Säure, um damit an ihre Abstammung von einer Aethylverbindung und zugleich an ihre Aehnlichkeit mit der Huminsäure zu erinnern. Der durch Erhitzen von Alkohol mit der acht- bis zehnfachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure bei 180° C. bleibende, schwarze, dicke, saure Rückstand hinterlässt nach dem Vermischen und Auswaschen mit siedendem Wasser eine schwarze kohlige, huminartige Masse, welche, sobald alle Schwefelsäure ausgezogen ist, sich ebenfalls anfängt aufzulösen und das Waschwasser braun zu färben. Sie bildet nach dem Trocknen eine schwarze amorphe Masse mit matter Oberfläche, röthet Lackmus und hält das Wasser sehr hartnäckig zurück. Sie verliert dasselbe erst bei 130°, worauf sie ohne Zersetzung eine Temperatur von 170° C. verträgt. Sie löst sich im Wasser wenig mit brauner Farbe, auch von den Alkalien wird sie nicht gelöst, noch in ihrem Ansehen scheinbar verändert, soll sich aber damit in einem bestimmten Verhältnisse vereinigen. Erdmann fand für die bei 130° getrocknete Säure die Zusammensetzung: $C_{80}H_{24}S_3O_{20}$ und leitet daraus die Formel: $C_{80}H_{22}O_9SO_3 + 2(HO.SO_3)$ ab; das Kalisalz soll nach der Formel: $C_{80}H_{22}O_9SO_3 + 2(KO.SO_3) + 2aq.$ zusammengesetzt seyn. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die Aethuminsäure keine einfache Verbindung, sondern ein Gemenge verschiedenartiger Substanzen ist. *H. K.*

Aethyl, Radikal der Aethylverbindungen, von Frankland [1]) entdeckt.

Formel: $C_4H_5$.

Zusammensetzung:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 4 Aeq. | Kohlenstoff . . . . . | 300,0 | 82,8 |
| 5 „ | Wasserstoff . . . . . | 62,5 | 17,2 |
| 1 Aeq. | Aethyl . . . . . | 362,5 | 100,0 |

In Gasform:

| | | |
|---|---|---|
| 2 Vol. | Kohlendampf . . . . . | 1,6584 |
| 5 „ | Wasserstoff . . . . . | 0,3455 |
| 1 Vol. | Aethylgas . . . . . | 2,0039 |

Das Aethyl wird durch Einwirkung von Zink auf Aethyljodür bei 150° C. abgeschieden und daraus auf folgende Weise erhalten. Eine an dem einen Ende zugeschmolzene und daselbst stark verdickte Glasröhre von etwa 12 Zoll Länge, 1,3$^{mm}$ Dicke und 10$^{mm}$ innerem Durchmesser wird, nachdem man auf dem Boden derselben Stücke von fein granulirtem Zink gebracht hat, am anderen Ende zu einer Spitze ausgezogen und der Theil der Röhre, da wo diese eben anfängt sich zu verjüngen, Fig. II., auf ohngefähr 1 Zoll Länge dadurch stark verdickt, dass man diesen Theil in die heifseste Stelle der Flamme der Glasbläserlampe bringt, und das Glas allmälig zusammenfallen lässt, bis zuletzt der innere Raum die Weite eines Haarröhrchens besitzt. Man lässt darauf durch die nachträglich zweimal rechtwinklig gebogene Spitze etwa 6 Gramme Jodäthyl in die Röhre sich einsaugen, verbindet das äufserste Ende *a* durch eine Kautschuckröhre mit der Luftpumpe, evacuirt und schmilzt die Spitze, sobald das Jodäthyl zu kochen beginnt, mit dem Löthrohr bei *b* ab. Die

[1]) Die in diesem Artikel enthaltenen Angaben sind einer noch nicht veröffentlichten Arbeit des Dr. Frankland über diesen Gegenstand entnommen.

Fig. II.

Röhre wird alsdann aufrecht in ein offenes, tiefes, mit Oel gefülltes Gefäfs gestellt, so dass sie etwa zur Hälfte mit Oel umgeben ist, mit dem Oele langsam bis auf 150° C. erhitzt und zwei Stunden lang auf dieser Temperatur erhalten. Das Jod des Aethyljodürs verbindet sich hierbei mit dem Zink, und zwar desto rascher, eine je gröfsere Oberfläche das Zink darbietet, zu Zinkjodür, welches sich in weifsen Krystallen an den Glaswänden absetzt, und an der Stelle des Aethyljodürs findet man nach dem Erkalten der Röhre eine farblose leicht bewegliche, schon im Ansehen von jenem sehr verschiedene Flüssigkeit, im Volumen etwa nur die Hälfte des angewandten Aethers betragend. Sie besteht aus Aethyl, gemengt mit Methyl und Elayl, welche ihre Entstehung einem secundären Zersetzungsprocess des Aethyls verdanken. Da alle drei bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Körper sind, so hat die Röhre einen aufserordentlich starken Druck zu ertragen, welcher bisweilen dem von 100 Atmosphären gleichkommt, und der die Ursache ist, dass sich das Aethyl darin zu einer Flüssigkeit condensirt. Um letzteres von jenen Beimengungen frei und rein zu erhalten, bringt man die erkaltete Röhre in eine Kältemischung von — 18° C. und bricht darauf die äufserste Spitze des oberen verengten Theils derselben ab. Da Methyl und Elayl einen niederern Kochpunkt haben als Aethyl, so entströmen der geöffneten Röhre zuerst vorzugsweise jene beiden Gase mit grofser Heftigkeit; zuletzt, sobald mit dem Ausströmen der comprimirten Gase der Druck vermindert wird, fängt auch die Flüssigkeit, deren Siedepunkt noch unter — 18° C. liegt, an zu kochen. Nachdem das Kochen wenige Minuten gedauert hat, kann man gewiss seyn, dass alles Methyl unb Elayl aus der Röhre ausgetrieben sind. Man nimmt alsdann die Röhre aus der Kältemischung heraus, trocknet sie sorgfältig ab, und bringt sie rasch mit der Oeffnung unter eine mit Quecksilber gefüllte Glocke, welche sich alsdann nach und nach mit Aethylgas füllt. Das auf diese Weise aufgefangene Gas ist reines Aethyl, nur mit Spuren von Jodäthyldampf gemengt, von dem immer ein Theil der Zersetzung durch Zink entgeht. Diese Beimengung kann durch Einbringen einer an einem Platindraht befestigten, mit stark rauchender Schwefelsäure imprägnirten Koakkugel entfernt werden, worauf man die hierbei entbundene schweflige Säure durch eine Kalikugel absorbiren lässt.

Das Aethyl ist ein farbloses Gas von schwach ätherartigem Geruch, im Wasser unlöslich. Frisch ausgekochter absoluter Alkohol nimmt davon bei 14° C. und 744,8$^{mm}$ Druck sein 18faches Volumen auf. Eine geringe Menge Wasser, dieser Auflösung hinzugefügt, bewirkt im ersten Augenblicke eine milchige Trübung, und gleich darauf eine lebhafte Gasentwickelung und vollständige Ausscheidung des Aethylgases, welches schon nach wenigen Secunden sein ursprüngliches Volumen wieder einnimmt. Es brennt mit stark leuchtender weifser Flamme, wird bei — 18° C. noch nicht flüssig, aber bei einem Druck von $2^1/_4$ Atmosphären lässt es sich leicht schon bei + 3° C. zu einem farblosen, durchsichtigen, leicht beweglichen Liquidum condensiren. Sein Siedepunkt scheint demnach bei circa — 23° zu liegen. Das specifische Gewicht seines Dampfes

Digitized by Google

beträgt 2,0462 (Frankland). Rauchende Schwefelsäure, concentrirte Salpetersäure und Chromsäure verändern das Aethyl nicht.

Es besitzt gleich dem Methyl keine hervorragende elektropositive Eigenschaften, und steht unter den einfachen Radikalen wohl dem Wasserstoff am nächsten. Es verbindet sich auch beim Erhitzen nicht mit Jod oder Schwefel. In höherer Temperatur bewirkt der Schwefel eine Zersetzung des Aethyls, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelt und Kohle absetzt. — Mit einem gleichen Volumen Sauerstoff gemengt und bei gewöhnlicher Temperatur über Platinschwamm geleitet, bleibt es unverändert, bei gelindem Erhitzen fängt das Platin an zu glühen, und unter Absatz einer geringen Menge Kohle wird Wasser und Kohlensäure nebst einem in Alkohol unlöslichen, mit schwach leuchtender Flamme brennenden Gase (wahrscheinlich Grubengas) gebildet. — Antimonperchlorid wirkt auch im directen Sonnenlicht nicht auf Aethylgas ein. Eine Mischung gleicher trockner Volumina Chlorgas und Aethylgas bleibt im Dunkeln unverändert; im zerstreuten Lichte vereinigen sich beide unter bedeutender Volumenverminderung und Bildung einer noch nicht näher untersuchten farblosen Flüssigkeit. Eine ähnliche Zersetzung bewirkt Brom im directen Sonnenlichte. *H. K.*

## Aethylbromür s. Bromäthyl Bd. I. S. 963.

## Aethylchlorür, Chlorwasserstoffäther, leichter Salzäther.

Formel: $C_4H_5Cl$.

Die Darstellung und Eigenschaften dieser Aetherart sind bereits unter Chloräthyl Bd. II. S. 183 beschrieben.

Verwandlungen durch Chlor. Es ist am obigen Orte schon erwähnt, dass Chlorgas und Aethylchlorür im Sonnenlichte unter Salzsäurebildung sehr lebhaft auf einander einwirken, und dass bei einem Ueberschuss des letzteren Gases ein chlorhaltiges Product (die Bd. II. S. 187 unter dem Namen Chloraldehyd beschriebene Verbindung) entsteht, welche als Aethylchlorür betrachtet werden kann, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor vertreten ist. Wenn man diese Verbindung oder das Aethylchlorürgas selbst mit einem Ueberschuss von Chlor behandelt, so erhält man daraus fernere Substitutionsproducte, deren empirische Zusammensetzung durch die allgemeine Formel: $C_4H_{(3-x)}Cl_{(1+x)}$ ausgedrückt werden kann. Gewöhnlich entsteht ein Gemenge mehrerer, die nur sehr schwierig und nur durch fractionirte Destillation zu trennen sind. Je nachdem man vom Chlor einen gröfseren oder geringeren Ueberschuss anwendet, die Einwirkung kürzere oder längere Zeit und im mehr oder weniger intensivem Lichte fortdauern lässt, erhält man an Chlor bald ärmere bald reichere Producte. Das Endproduct dieser Zersetzung, in welchem aller Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist, hat die Zusammensetzung des Kohlensesquichlorids, $C_2Cl_3$, und ist mit diesem identisch.

Ueber die chemische Constitution jener Verbindungen sind verschiedene Ansichten aufgestellt. Regnault, welcher sie entdeckte, betrachtete sie als wahre Substitutionsproducte des Aethylchlorürs, und bezeichnete sie demnach wie folgt:

(Aethylchlorür . . . . . $C_4H_5Cl$)
„ einfach gechlortes $C_4H_4Cl_2$

Aethylchlorür zweifach gechlortes $C_4H_3Cl_3$
„ dreifach gechlortes $C_4H_2Cl_4$
„ vierfach gechlortes $C_4HCl_5$
„ fünffach gechlortes $C_4Cl_6$

Wenn man von den Metamorphosen, welche das Aethyloxyd durch Einwirkung von Chlor erleidet, auf die Natur der aus dem correspondirenden Chloräthyl auf dieselbe Weise abgeleiteten Verbindungen schliefsen darf, so verliert die Annahme, dass in allen jenen Substitutionsproducten die Gruppirung der Atome die nämliche sey, wie im Aethylchlorür, sehr an Wahrsheinlichkeit. Denn da es wohl kaum einem Zweifel unterliegt, dass das sogenannte zweifach gechlorte Aethyloxyd nicht mehr der Aetherreihe angehört, sondern vielmehr ein Glied der Acetylreihe (Acetyloxybichlorid) ist, so hat man Grund zu vermuthen, dass auch das zweifach gechlorte Aethylchlorür eine Acetylverbindung (Acetylchlorid) sey, eine Ansicht, welche in dem Verhalten dieser Verbindung gegen weingeistige Kalilauge, wodurch sie langsam in Essigsäure und Chlorkalium übergeführt wird, eine Bestätigung findet. Schwieriger ist es, sich über die rationelle Zusammensetzung des einfach gechlorten Aethylchlorürs, des sogenannten Aldehydchlorids, Rechenschaft zu geben. Zwar findet dieses unter den Zersetzungsproducten des Aethyloxyds in dem sogenannten Halbchloräther ein Analogon, allein so sehr auch die Annahme begründet erscheint, dass letzterer eine Verbindung von Chlorwasserstoffsäure mit dem hypothetischen Acetyloxyd $= (C_2H_3)\hat{}C_2O.HCl$ sey, so macht es doch das chemische Verhalten des Chloraldehyds wieder sehr zweifelhaft, dass diese Verbindung eine analoge Constitution besitze. Wenigstens bleibt es sehr auffallend, dass das Aldehydchlorid, wenn es wirklich eine Verbindung von Chlorwasserstoffsäure mit Acetylchlorür $= (C_2H_3)\hat{}C_2Cl.HCl$ ist, weder durch Kochen mit weingeistiger Kalilauge noch durch Erwärmen mit Kalium, eine Veränderung erleidet. Vielleicht gestattet das Aethylchlorür den Austausch eines Aeq. Wasserstoff gegen Chlor, ohne dass dadurch das chemische Gleichgewicht der die Aethylgruppe constituirenden Elemente aufgehoben wird. Es ist denkbar, dass erst dann, wenn ein zweites Wasserstoffäquivalent durch Chlor verdrängt wird, das Aethyl in der neuen Verbindung nicht mehr fortbestehen kann, und dass in Folge dessen die Umsetzung der Elemente des sogenannten zweifach gechlorten Chloräthyls zu Acetylchlorid $(C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right.)Cl =$ $(C_2H_3)\hat{}C_2Cl_3$ eintritt. Die rationelle Zusammensetzung des einfach gechlorten Chloräthyls (Aldehydchlorids) würde, der letzteren Annahme gemäfs, durch die Formel $(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.)Cl$ auszudrücken seyn. Indessen mangelt auch dieser Ansicht jede weitere Stütze.

Die Metamorphosen, welche das Aethylchlorür bei allmälig fortschreitender Zersetzung durch Chlor erleidet, lassen sich durch die nachfolgende Zusammenstellung der rationellen Formeln seiner Zersetzungsproducte veranschaulichen;

$(C_4H_5)Cl$ . . . . . Aethylchlorür.
$(C_2H_3)\hat{}C_2Cl.HCl$ Salzsaures Acetylchlorür (Chloraldehyd).
$(C_2H_3)\hat{}C_2Cl_3$ . . . Acetylchlorid (zweifach gechlortes Aethylchlorür).
$(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.)\hat{}C_2Cl_3$ . . Monochloracetylchlorid (dreif. gechl. Aethylchlorür.

$(C_2\begin{cases}H\\Cl_2\end{cases})\urcorner C_2Cl_3$ . Bichloracetylchlorid (vierf. gechlort. Aethylchlorür).

$2\,(C_2Cl_3)$ . . . . . Kohlensesquichlorid (fünffach gechl. Aethylchlorür).

Die ausführlichere Beschreibung des ersten Substitutionsproducts findet sich unter Chloraldehyd (Bd. II. S. 187), die des zweiten unter Acetylchlorid (Supplement S. 8) die des Monochloracetylchlorids und Bichloracetylchlorids unter Acetyl, secundäre Radikale und deren Verbindungen (Supplement S. 11 und 12). *H. K.*

Aethylcyanür: $C_4H_5Cy$. Man erhält diese bereits unter Cyanäther Bd. II. S. 388 beschriebene Verbindung, wenn man ein inniges trocknes Gemenge von 1 Th. feingepulvertem Cyankalium mit nahe 2 Th. ätherschwefelsaurem Kali aus einer Retorte im Sandbade bei allmälig steigender Temperatur erhitzt, und die flüchtigen Producte in einem mit der Retorte verbundenen Kühlapparat condensirt. Das Cyanäthyl geht dabei in grofser Menge als eine gelblich gefärbte, heftig riechende ölartige Flüssigkeit in die Vorlage über, und enthält in diesem Zustande noch Alkohol, kohlensaures Ammoniak und Cyanammonium beigemengt. Um es von diesen zu befreien, wird es wiederholt mit Wasser geschüttelt, und der darin gelöst bleibende Theil durch Sättigen mit Kochsalz ausgefällt, worauf man es zuletzt über Chlorcalcium trocknet und destillirt. Das bei der Rectification des Destillats bei 88° übergehende Oel ist fast reines Cyanäthyl.

Es besitzt, so gereinigt, einen intensiven charakteristischen Geruch, der sogleich verschwindet, wenn man es mit schwach angesäuertem Wasser schüttelt. Es wird dadurch in ein nicht unangenehm ätherartig riechendes Liquidum verwandelt, welches im Wasser sehr löslich zu seyn scheint. Gleichzeitig ist ein schwacher Geruch nach Blausäure bemerkbar. Wahrscheinlich rührt der starke betäubende Geruch von einem geringen Gehalte an Cyanammonium her, welches durch die Säure unter Entbindung von Blausäure zerstört wird.

Eine andere sehr interessante Darstellungsweise ist von Dumas angegeben. Sie besteht darin, dass man metacetonsaures Ammoniak oder Metacetamid mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, welche sie unter Wasserentziehung in das mit dem Cyanäthyl identische sogenannte Metacetonitril verwandelt (s. metacetonsaures Ammoniak):

$$\underbrace{NH_4O.(C_4H_5)\urcorner C_2O_3}_{\text{metacetons. Ammoniak}} + 4\,PO_5 = \underbrace{C_4H_5Cy}_{\text{Cyanäthyl}} + 4\,HO.PO_5.$$

Das Cyanäthyl siedet bei 88°, ist ziemlich leicht löslich im Wasser, aber fast unlöslich in einer gesättigten Kochsalz- oder Chorcalciumlösung, durch welche man es daher leicht ausfällen kann; es hat eingeathmet trotz seines betäubenden Geruchs für die Dauer keinen nachtheiligen Einfluss auf die Gesundheit.

Es erleidet durch Kochen mit einer wässrigen oder alkoholischen Kalilösung eine von den übrigen Aethylverbindungen sehr abweichende Zersetzung; denn anstatt in Cyankalium und Alkohol verwandelt zu werden, zerlegt es sich nach Analogie der Nitrile unter gleichzeitiger Wasserzersetzung in Ammoniak, welches entweicht, und metacetonsaures Kali:

$$\underbrace{(C_4H_5)Cy}_{\text{Cyanäthyl}} + KO + 3\,HO = \underbrace{KO.(C_4H_5)\urcorner C_2O_3}_{\text{metacetons. Kali}} + 3\,NH_3$$

Kalium wirkt sehr energisch auf das Cyanäthyl ein, und verwandelt sich damit unter lebhafter Gasentwickelung in Cyankalium und Methyl, welches gasförmig entweicht. Der Grund, warum hier Methylgas gebildet wird und nicht Aethyl, noch auch ölbildendes Gas auftritt, welches bei der Trennung des Elementes des Methyls vom Aethyl zum Vorschein kommen müsste, wovon sich aber weder im entwickelten Gase noch auch im Rückstande etwas nachweisen lässt, scheint, nach den neueren Untersuchungen Frankland's über die Zersetzungen des Aethyljodürs durch Zink, in dem Wassergehalt des Kalihydrats zu liegen, womit die Kaliumstücke stets überzogen sind. Wahrscheinlich zerlegt sich das Aethyl, welches vielleicht ursprünglich gebildet wird, im Entstehungsmomente mit dem Wasser des Kalihydrats, und theilt sich dabei in 2 Aeq. Methyl, während sich der Sauerstoff des Wassers mit dem Kalium vereinigt.

Ein Theil des Aethylcyanürs erleidet im Verlaufe der obigen Zersetzung noch eine andere Metamorphose, indem sich seine Elemente zu einer isomeren Verbindung umlegen, welche ein drei Mal so hohes Atomgewicht besitzt, und deren empirische Zusammensetzung durch die Formel: $C_{18}H_{15}N_3$ ausgedrückt werden muss. Diese Verbindung, welche mit dem Cyankalium im Rückstande bleibt, ist eine organische Basis, sie findet sich unter Kyanäthin (s. d.) ausführlicher beschrieben. *H. K.*

Aethyldithionsäure. — Aethylunterschwefelsäure; Sulfäthylschwefelsäure, (Löwig und Weidmann). Sie ist ein Oxydationsproduct des zweifach Schwefeläthyls, schwefligsauren Schwefeläthyls, Aethylsulfhydrats und Aethylsulfocyanürs durch Einwirkung von Salpetersäure.

Formel: $\ddot{H}O.(C_4H_5)\ddot{S}_2O_5$.

Unter dem Namen Sulfäthylschwefelsäure ist von Löwig und Weidmann eine Säure beschrieben, welche sie durch Oxydation des Aethylsulfhydrats vermittelst Salpetersäure erhielten und deren Zusammensetzung sie durch die Formel: $\ddot{H}O.C_4H_5\left\{\begin{matrix}S\\O\end{matrix}\right.SO_3$ ausdrückten. Gerhardt hat später die Vermuthung ausgesprochen, dass diese Säure ein Atom Sauerstoff mehr enthalte, eine Ansicht, welche sich durch die Zahlenresultate der Analysen von Löwig und Weidmann [1]) sowohl, wie die von Kopp [2]) ebensowohl begründen lässt, wie die frühere, besonders wenn man den Berechnungen die neueren Atomgewichte zu Grunde legt und aufserdem noch den Umstand berücksichtigt, dass der Schwefelgehalt durchgehends zu hoch gefunden ist, ohne Zweifel aus dem Grunde, weil die Schwefelbestimmungen mittelst kohlensauren Baryts und Salpeter ausgeführt wurden, ein Verfahren, welches wegen der Bildung des Doppelsalzes von schwefelsaurem Baryt mit salpetersaurem Baryt leicht zu Fehlern Veranlassung giebt. Die Existenz der vermutheten Aethyldithionsäure ist durch die Versuche von Muspratt über das Verhalten von Aethylsulfocyanür aufser Zweifel gestellt. Muspratt hat bei dieser Gelegenheit auch die durch Einwirkung der Salpetersäure auf zweifach Schwefeläthyl gebildete Säure untersucht und zieht aus seinen Analysen den Schluss, dass diese Säure, Löwig's Sulfäthylschwefelsäure, von der Aethyldithionsäure durch 1 Aeq. Sauerstoff, welches sie weniger enthalte,

---

[1]) Poggendorff's Annalen der Physik. Bd. 47. S. 158 u. Bd. 49. S. 323.
[2]) Annalen der Chemie Bd. 53. S. 343.

verschieden sey. Seine Behauptung stützt sich auf eine Analyse des Kupfersalzes, dessen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt er bestimmte, und wofür er die Formel: $CuO.C_4H_5S_2O_4 + 4$ aq. aufstellt. Die gefundenen Zahlen stimmen gleichwohl so viel besser mit der Formel: $CuO.(C_4H_5)\hat{}S_2O_5 + 3$ aq. überein, dass man gar nicht im Zweifel seyn kann über die Richtigkeit der letzteren. Die Annahme, dass die sogenannte Sulfäthylschwefelsäure ein Atom Sauerstoff mehr enthalte, als Löwig und Weidmann angeben, und dass sie mit der Aethyldithionsäure von Muspratt identisch sey, gewinnt noch mehr an Wahrscheinlichkeit dadurch, dass beide Salze absolut dieselben Eigenschaften besitzen. Auch ist nicht wohl anzunehmen, dass das Aethylsulfhydrat und Schwefelcyanäthyl durch Behandlung mit Salpetersäure von gleicher Stärke verschiedene Oxydationsproducte liefern. Diese Gründe werden es rechtfertigen, dass die Sulfäthylschwefelsäure im Folgenden als Aethyldithionsäure abgehandelt ist. Es ist möglich, dass eine Säure von der Zusammensetzung der Sulfäthylschwefelsäure existirt, und dass sie vielleicht aus jenen Schwefeläthylverbindungen vermittelst anderer Oxydationsmittel oder selbst durch Anwendung einer verdünnteren Salpetersäure hervorgebracht wird, aber die von Löwig und Weidmann beschriebene Säure besitzt offenbar die angegebene Zusammensetzung nicht.

Zur Darstellung der Aethyldithionsäure (Sulfäthylschwefelsäure) wendet Löwig eine mäfsig verdünnte, gelinde erwärmte Salpetersäure an, in welche er Mercaptan tropfenweise mit der Vorsicht eingiefst, dass erstere immer im Ueberschuss vorhanden bleibt. Das Mercaptan verwandelt sich dabei unter Entwickelung salpetrigsaurer Dämpfe in eine saure Flüssigkeit, welche nur wenig Schwefelsäure beigemengt enthält, wenn die Salpetersäure gehörig verdünnt war. — Nach Muspratt werden gleiche Theile mäfsig concentrirter Salpetersäure und Aethylsulfocyanür in einer mit einem Kühlapparat verbundenen Retorte erhitzt und das Destillat so oft zurückgegossen, bis letztere Verbindung völlig zersetzt ist. Die Einwirkung ist besonders im Anfange sehr heftig, indem salpetrigsaure Dämpfe, Stickoxydgas und Kohlensäure in Menge entweichen. Im Rückstande findet sich kein Ammoniak, und wenn nicht zu concentrirte Salpetersäure angewandt ist, nur wenig Schwefelsäure. Das Cyan des Schwefelcyanäthyls oxydirt sich hierbei auf Kosten der Salpetersäure zu Stickoxyd und Kohlensäure, während der Rest: $C_4H_5S_2$ mit 5 At. Sauerstoff zusammentritt.

Der auf die eine oder andere Weise erhaltene saure Rückstand wird durch Abdampfen im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz von der überflüssigen Salpetersäure befreit, darauf zur Entfernung der beigemengten Schwefelsäure mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt und das lösliche Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Muspratt stellte zuerst das Barytsalz dar, welches er durch Umkrystallisiren und Fällen seiner gesättigten wässrigen Lösung mit Alkohol reinigte. Der Baryt wurde darauf durch Schwefelsäure ausgefällt, der Ueberschuss an letzterer durch Behandlung mit kohlensaurem Bleioxyd entfernt und das Blei wie zuvor vermittelst Schwefelwasserstoff ausgeschieden. Die auf letzterem Wege gewonnene Säure ist gewiss von gröfserer Reinheit, als die nach dem ersten einfacheren Verfahren gereinigte Säure, was vielleicht die Ursache ist, dass die von Muspratt angestellten Analysen richtigere Resultate gegeben haben. — Nach dem Verdampfen der vom Schwefelblei abfiltrirten sauren Flüssigkeit bleibt die Aethyldithionsäure in Gestalt eines dicken

ölartigen Liquidums von 1,3 specif. Gewicht zurück, worin sich nach einiger Zeit, besonders in der Kälte, farblose Krystalle bilden (Löwig). (Die Säure wurde von Muspratt nicht krystallisirt erhalten).

Sie ist im Wasser und Alkohol leicht löslich und zieht aus der Luft mit grofser Begierde Feuchtigkeit an, womit die Krystalle zerfliefsen. Sie besitzt einen stark sauren, sehr unangenehmen, an den Geruch des Phosphorwasserstoffs erinnernden Geschmack, ist geruchlos und verträgt eine ziemlich hohe Temperatur, ohne zersetzt zu werden. In höherer Temperatur entweichen zuerst Dämpfe von Schwefelsäure, zuletzt schweflige Säure.

Die Aethyldithionsäure kann als eine der Naphtalin- und Benzidunterschwefelsäure correspondirende gepaarte Unterschwefelsäure betrachtet werden, deren Paarling das Aethylradikal ausmacht. Die Formel: $HO.(C_4H_5)\hat{}S_2O_5$ gestattet noch eine zweite Auslegung, welche sie der Matacetonsäure an die Seite stellt, wenn man letztere als eine Verbindung des gepaarten Radikals $(C_4H_5)\hat{}C_2$ ansieht. Dieser Betrachtungsweise entsprechend würde die Aethyldithionsäure eine Oxydationsstufe des gepaarten Radikals $(C_4H_5)\hat{}S_2$ seyn, welches sich dann gewiss in verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff vereinigt, so dass man eine Säure von der Zusammensetzung, welche Löwig der Sulfäthylschwefelsäure beilegt, als die niedere Oxydationsstufe dieses Radikals, d. i. als Aethylunterdithionsäure: $HO.(C_4H_5)\hat{}S_2O_4$, anzusehen haben würde. Ob vielleicht auch das schwefligsaure Schwefeläthyl dieser Reihe angehört und wasserfreie äthyldithionige Säure ist $= (C_4H_5)\hat{}S_2O_2$, muss vorerst dahin gestellt bleiben. *H. K.*

Aethyldithionsaure Salze. Sie werden durch Neutralisation der freien Säure mit den Oxyden oder kohlensauren Basen, oder durch Fällung der Barytverbindung mit schwefelsauren Basen erhalten. Sie sind sämmtlich in Wasser löslich, krystallisirbar, und werden erst bei ziemlich hoher Temperatur zersetzt. Sie liefern dabei stinkende schwefelhaltige flüchtige Producte, welche mit violetter Flamme unter Bildung von schwefliger Säure verbrennen, und hinterlassen Schwefelmetall, mit Kohle gemengt, als schwarze mehr oder weniger pyrophorische Masse. Nach dem Zusammenschmelzen mit Kalihydrat entwickeln sie schweflige Säure.

Aethyldithionsaures Ammoniumoxyd. Das neutrale Salz kann nur durch Sättigen der concentrirten Säure mit Ammoniak erhalten werden, wobei sich weifse, in Wasser unlösliche Flocken von unbekannter Zusammensetzung ausscheiden, welche sich beim Erhitzen verkohlen und ohne Rückstand verbrennen. Es bildet eine an der Luft zerfliefsliche Salzmasse, dessen verdünnte Lösung beim Erwärmen Ammoniak ausgiebt und ein saures Salz hinterlässt, welches nach dem Abdampfen aus der syrupdicken Lösung in breiten Blättern oder tafelförmigen Krystallen anschiefst, die an der Luft zerfliefsen, und sich leicht in Alkohol lösen.

Aethyldithionsaurer Baryt: $BaO.(C_4H_5)\hat{}S_2O_5 + aq.$, krystallisirt aus der neutralen wässrigen Lösung in farblosen schiefen rhombischen Tafeln. Er ist in absolutem Alkohol unlöslich, und wird dadurch aus der wässrigen Lösung in weifsen Krystallflocken gefällt. Die lufttrocknen Krystalle verlieren das eine Atom Krystallwasser, welches sie enthalten (=5,07 Procent) beim Erwärmen schon unter 100° C.

Der trocknen Destillation unterworfen hinterlassen sie einen kohligen stark pyrophorischen Rückstand.

Aethyldithionsaures Bleioxyd: $PbO.(C_4H_5)\hat{}S_2O_5 + aq.$, krystallisirt aus der gesättigten kochenden wässrigen Lösung in farblosen Blättern oder Tafeln mit 1 Atom Krystallwasser, welches bei 100° C. fortgeht. Es ist in Alkohol schwer löslich (Löwig), nach Muspratt leicht löslich.

Aethyldithionsaures Eisenoxydul. Die heifse concentrirte Säure löst Eisen unter Wasserstoffentwickelung auf; beim Erkalten schiefst das Eisenoxydulsalz in farblosen, leicht in Wasser und Alkohol löslichen, säulenförmigen Krystallen an.

Aethyldithionsaures Kali: $KO.(C_4H_5)\hat{}S_2O_5 + aq.$ Farblose undurchsichtige, blättrige Krystalle, leicht löslich in Wasser und heifsem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, scheidet sich aus der heifs gesättigten alkoholischen Lösung zum gröfsten Theile in seideglänzenden Blättchen wieder ab. Die lufttrocknen Krystalle mit 1 Atom Krystallwasser verlieren bei 100° C. 6,65 Proc. = 1 Atom Wasser. Beim Erhitzen über 120° C. soll, nach Löwig, noch mehr Wasser fortgehen, wobei das Salz schmilzt und darauf beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Ueber seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt, wird es braun, schäumt auf unter Entwickelung stinkender schwefelhaltiger Producte, und ein Gemenge von schwefelsaurem Kali und Schwefelkalium bleibt zurück.

Aethyldithionsaurer Kalk: $CaO.(C_4H_5)\hat{}S_2O_5$ (bei 100° C.). Farblose, luftbeständige, dem Barytsalze ähnliche, im Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle. Sie enthalten Krystallwasser, welches sie schon bei 100° C. vollständig verlieren.

Aethyldithionsaures Kupferoxyd: $CuO.(C_4H_5)\hat{}S_2O_5 + 5\ aq.$ In Wasser und Alkohol lösliche, durchsichtige hellblaue Krystalle von der Form des Barytsalzes. Sie verlieren bei 120° C. 10,0 Procent = 2 Atom Krystallwasser.

Aethyldithionsaure Magnesia krystallisirt aus der heifs gesättigten Lösung in Säulen, welche, wie das Kalisalz, bei 100° ihr Krystallwasser verlieren und sich leicht in Alkohol lösen.

Aethyldithionsaures Manganoxydul bildet in Alkohol lösliche, dem Magnesiasalze ähnliche säulenförmige Krystalle.

Aethyldithionsaures Natron: $NaO.(C_4H_5)\hat{}S_2O_5$ (bei 100°), gleicht dem Kalisalze. In Alkohol schwer löslich, an der Luft zerfliefslich. Es lässt sich nicht ohne Zersetzung schmelzen.

Aethyldithionsaures Silberoxyd: $AgO.(C_4H_5)\hat{}S_2O_5$. Die heifs gesättigte Lösung gesteht beim Erkalten zu einer aus farblosen Krystallblättchen bestehenden, in Alkohol löslichen Salzmasse. Die lufttrocknen Krystalle sollen beim Erhitzen Wasser ausgeben, und zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen (Löwig). Sie vertragen eine hohe Temperatur, ohne eine weitere Veränderung zu erleiden.

Aethyldithionsaures Zinkoxyd: $ZnO.(C_4H_5)\hat{}S_2O_5 + 7\ aq.$, schiefst aus der heifs gesättigten Lösung in dendritisch vereinigten undeutlichen Krystallen an, welche in trockner Luft verwittern, in feuchter

Luft Wasser anziehen und sich auch in Alkohol lösen. Das lufttrockne Salz enthält 7 Atome Krystallwasser, von denen bei 120° C. 2 Atome und bei 180° C. noch andere 3 Atome weggehen, so dass es, bei dieser Temperatur getrocknet, aus $ZnO.(C_4H_5)\hat{}S_2O_5 + 2$ aq. besteht.

*H. K.*

Aethylfluorür, Flusssäureäther, von Reinsch dargestellt [1]). Wahrscheinliche Formel: $C_4H_5F$.

Man erhält es nicht durch Destillation von Flussspath mit Schwefelsäure und Alkohol, sondern durch Sättigen von absolutem Alkohol mit wasserfreier Fluorwasserstoffsäure, die man in Dampfgestalt in ersteren leitet, der in einem Gemenge von Schnee und Kochsalz stehen muss. Von dem so gesättigten Alkohol destillirt man ebenfalls in einer Blei- oder Platinretorte und unter guter Abkühlung des als Vorlage dienenden Platintiegels ungefähr den vierten Theil ab, bei dessen Vermischung mit Wasser sich der Aether als eine leichtere Schicht abscheidet. Er ist sehr flüchtig, farblos, riecht eigenthümlich, löffelkrautartig und verbrennt mit bläulicher Flamme unter Verbreitung von Flusssäuredämpfen. Er kann nicht in Glas aufbewahrt werden, wenigstens nicht in Berührung mit Wasser, indem er damit Fluorkieselkalium und Alkohol bildet.

*H. K.*

Aethyljodür, Jodäthyl, Jodwasserstoffäther, Hydriodnaphta, *éther hydriodique*, von Gay-Lussac entdeckt.

Formel: $(C_4H_5)$ I.

Zusammensetzung:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 4 Aeq. | Kohlenstoff ..... | 300,0 ... | 15,4 |
| 5 „ | Wasserstoff ..... | 62,5 ... | 3,2 |
| 1 „ | Jod ..... | 1586,0 ... | 81,4 |
| | | 1948,5 ... | 100,0. |

Dem Volumen nach:

| | | |
|---|---|---|
| $^1/_2$ Vol. | Aethyl ..... | 1,002 |
| $^1/_2$ „ | Jod ..... | 4,384 |
| 1 Vol. | Aethyljodür ..... | 5,386. |

Es entsteht durch Destillation von 2 Volumen absolutem Alkohol mit 1 Vol. wässriger Jodwasserstoffsäure von 1,7 specif. Gewicht, oder durch Behandlung von 2 Th. Alkohol mit 3 Th. Phosphorperjodid. Bei dem letztern Verfahren zersetzen sich 1 At. Phosphorperjodid ($PI_5$) mit 5 At. Aethyloxydhydrat in 5 At. Aethyljodür, 5 At. Wasser und 1 At. Phosphorsäure, welche sich im Entstehungsmomente mit einem andern Atom Alkohol zu Aetherphosphorsäure vereinigen. Aus dem Destillat scheidet man das Jodäthyl durch Zusatz von Wasser ab. Ein anderes sehr zweckmäfsiges Verfahren ist von Marchand angegeben; es besteht darin, dass man eine Flasche bis zu $^5/_6$ ihres Rauminhaltes mit absolutem Alkohol füllt, worin auf 100 Th. desselben 2 Th. Jod aufgelöst sind, diese Mischung mit 20 Th. Phosphor versetzt und in dem verschlossenen Gefäfse so lange stehen lässt, bis sie farblos geworden ist. Man löst darauf in einem Theile dieser weingeistigen Flüssigkeit abermals 2 Th. Jod auf, fügt die Lösung zu dem Rest, welcher sich nach einiger Zeit wieder ent-

[1]) Journ. für prakt. Chem. Bd. 19. S. 314.

färbt und wiederholt dies so oft, bis man etwa 66 Th. Jod auf je 100 Th. Alkohol verbraucht hat. Die Flüssigkeit nimmt zuletzt eine ölartige Consistenz an, und löst in diesem Zustande eine nicht unbedeutende Menge Phosphor auf, so dass sie an der Luft raucht. Sie wird deshalb von dem auf dem Boden der Flasche befindlichen noch unzersetzten Phosphor abgegossen, und vor der Destillation noch mit ein wenig alkoholischer Jodlösung versetzt, um den gelösten Phosphor zu binden. Etwa $^4/_5$ der Flüssigkeit werden darauf abdestillirt, das Destillat mit Wasser versetzt, und der sich abscheidende Jodäther nach wiederholtem Schütteln mit einer neuen Portion Wasser über Chlorcalcium getrocknet. Hält derselbe etwas freies Jod aufgelöst, was leicht der Fall ist, wenn man vor der Destillation zu viel von der alkoholischen Jodlösung hinzugefügt hat, so kann man ihn durch Schütteln mit Quecksilber leicht davon befreien. Die übrigen Darstellungsmethoden, deren noch mehrere vorgeschlagen sind, stimmen im Wesentlichen mit jenem Verfahren überein, nur sind sie weniger ergiebig. In eine alkoholische Jodlösung, nachdem sie durch überschüssigen Phosphor entfärbt ist, Jod direct einzutragen, ist wegen der starken Erhitzung, welche beim Zusammentreffen von festem Jod und Phosphor eintritt, nicht rathsam.

Das Aethyljodür ist eine farblose wasserhelle Flüssigkeit von 1,92 specif. Gewicht bei 23,3° C., nur wenig löslich im Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Es besitzt einen durchdringenden ätherartigen Geruch, siedet bei 64,6°, ist nicht entzündlich, brennt jedoch in der Weingeistflamme unter Ausstofsung violetter Joddämpfe. Das specifische Gewicht seines Gases beträgt 5,417 (Marchand). An der Luft wird es langsam zersetzt und färbt sich durch ausgeschiedenes Jod rosenroth. Wässriges Kali wirkt wenig darauf ein; Kalium lässt sich unverändert darin aufbewahren, entzündet sich aber, wenn man es in seinem Gase erhitzt. Durch Schwefelsäure wird es rasch gebräunt, ebenfalls von Salpetersäure, welche Jod daraus abscheidet. Leitet man in der Kälte trocknes Chlorgas durch Jodäthyl, so schlägt sich unter Entwickelung von Aethylchlorür zuerst Jod nieder, welches später in Chlorjod übergeht (Dumas und Stass).

Erhitztes Kalihydrat oder Kalikalk zersetzen den Dampf des Jodäthyls in Jodkalium und ölbildendes Gas, welches rein entweicht. — Mit Zink in einer starken, evacuirten und darauf hermetisch verschlossenen Röhre einige Stunden lang im Oelbade bis auf 150° C. erhitzt, wird es reducirt, indem sich Jodzink und Aethyl bilden. Zugleich wird dabei ein Theil des letzteren in Methylgas und ölbildendes Gas zerlegt (s. Aethyl). Bei Gegenwart von Wasser erhält man weder Aethyl noch ölbildendes Gas, sondern reines Methyl, während sich das Zink in Zinkoxyjodür verwandelt:

$$C_4H_5I + 2\,Zn + HO = 2C_2H_3 + ZnO.ZnI.$$

Durch eine schwach glühende enge Glasröhre geleitet, zerlegt sich das Jodäthyl in ein gasförmiges Gemenge von 1 Vol. ölbildendes Gas und 2 Vol. Wasserstoffgas, und in einen mit ein wenig freiem Jod verunreinigten flüchtigen krystallinischen Körper von der Zusammensetzung $C_4H_4I_2$, welcher als die dem Oel des ölbildenden Gases correspondirende Jodverbindung angesehen werden kann (E. Kopp). Diese Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2\,(C_4H_5I) = C_4H_4I_2 + C_4H_4 + 2\,H.$$

*H. K.*

Digitized by Google

**Aethyloxyd:** $C_4H_5O$. Die Eigenschaften dieser Verbindung sind bereits unter Aether Bd. I. S. 105 und seine Darstellung unter Aetherbereitung S. 108 ausführlich beschrieben. Das Aethyloxyd besteht nicht nur im freien Zustande als Aether, sondern auch in chemischer Verbindung mit Säuren, mit denen es salzartige Verbindungen, die sogenannten zusammengesetzten Aetherarten, bildet. Nur wenige dieser Aetherarten können durch directe Vereinigung der Säure mit dem freien Aethyloxyd hervorgebracht werden, sie werden dagegen mit Leichtigkeit gebildet, wenn das Aethyloxyd im *status nascens* mit Säuren zusammentrifft. Da letzteres auch mit den kräftigsten Säuren völlig neutrale Verbindungen liefert, und in der Regel nur durch die stärksten unorganischen Basen in Form von Alkohol wieder abgeschieden werden kann, so hat man daraus geschlossen, dass es in diesen Verbindungen mit sehr starken positiven Eigenschaften begabt sein müsse. Mit dieser Voraussetzung steht indessen die indifferente Natur des Aethers im völligen Widerspruch, man hat daher Veranlassung genommen, die Identität desselben mit dem in den zusammengesetzten Aetherarten angenommenen hypothetischen Aethyloxyd zu bezweifeln, und es nur für eine isomerische Modification desselben anzusprechen. Das wahre basische Aethyloxyd wäre demnach noch unbekannt. Allein abgesehen davon, dass, nach einer neueren Untersuchung von Wetherill [1]), der Aether sich unmittelbar mit Schwefelsäure zu neutralem schwefelsauren Aethyloxyd vereinigt, wenn beide im wasserfreien Zustande auf einander einwirken, so bleibt es an und für sich noch sehr fraglich, ob man den mit Säuren verbundenen Aethyloxyd überhaupt basische Eigenschaften zuschreiben darf. Die zusammengesetzten Aetherarten zeigen in so vielfacher Beziehung ein eigenthümliches, von dem der unorganischen Salze abweichendes Verhalten, dass die Vermuthung Raum gewinnt, die innige Vereinigung der Säuren mit dem Aethyloxyd beruhe noch auf etwas Anderm, als bloſs auf dem Gegensatze ihrer elektrochemischen Eigenschaften. Die Unmöglichkeit, in einem zusammengesetzten Aether mit schwacher Säure diese durch eine stärkere Säure abzuscheiden, oder durch doppelte Zersetzung gegen die Säure eines anderen Salzes auszutauschen, beurkundet eine ganz eigenthümliche Verbindungsweise der näheren Bestandtheile, viel ähnlicher derjenigen der sogenannten gepaarten Verbindungen, als der eigentlichen Salze. Die Existenz eines, mit basischen Eigenschaften begabten Aethyloxyds neben dem Aether ist daher um so zweifelhafter, als jene Annahme sich auf Voraussetzungen stützt, gegen deren Richtigkeit sich wohl begründete Bedenken erheben lassen.

Verwandlungen durch Chlor. Durch Einwirkung von trocknem Chlor auf Aether entstehen aus demselben zwei neue Verbindungen, (Substitutionsproducte), nämlich das zweifach und fünffach gechlorte Aethyloxyd, welche ihrer empirischen Zusammensetzung nach als Aether betrachtet werden können, worin im ersten Falle 2 Aequivalente, im zweiten alle 5 Aeq. Wasserstoff gegen Chlor ausgewechselt sind. Die erste Verbindung, der sogenannte Chloräther (s. d. Bd. II. S. 179 ff), entsteht, wenn man durch Aether zuerst bei erniedrigter, hernach bei allmälig erhöhter Temperatur (zuletzt bei 100°) im zerstreuten Lichte Chlorgas hindurchleitet; das zweite Product, der sogenannte Ueberchloräther, wird durch weitere Behandlung jener Verbindung mit einem Ueber-

[1]) Annalen der Chemie. Bd. 66. S. 117.

Digitized by Google

schuss von trocknem Chlor im directen starken Sonnenlichte erhalten. Die von den Entdeckern dieser chlorhaltigen Körper anfänglich aufgestellte Ansicht, dass sie wahre Substitutionsproducte des Aethers seyen, in der Weise, dass der Perchloräther: $C_4Cl_5O$ als Aethyloxyd zu betrachten sey, worin 5 Aeq. Chlor die Stelle von 5 Aeq. Wasserstoff vertreten, hat sich als irrthümlich und unhaltbar erwiesen; denn schon der zweifach gechlorte Aether gehört, wie seine chemischen Eigenschaften beweisen, nicht mehr der Aethyl-, sondern der Acetylreihe an; er ist das Oxybichlorid des Acetyls: $(C_2H_3)\hat{}C_2\left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.$ (s. Acetyloxybichlorid, S. 9.). Das Chlor bewirkt demnach bei seiner Einwirkung auf Aether neben der Wasserstoffentziehung zugleich eine Spaltung der Aethylgruppe in Methyl und die Elemente des ölbildenden Gases, dessen Kohlenstoff sich momentan mit dem Methyl zu dem gepaarten Radikal $(C_2H_3)\hat{}C_2$, dem Acetyl, vereinigt, womit sogleich der Sauerstoff des Aethers und 2 Aeq. Chlor in Verbindung treten. Das durch weitere Elimination des Wasserstoffs entstehende Endproduct, der Ueberchloräther, darf daher nicht als directes Substitutionsproduct des Aethers, sondern vielmehr als das des Acetyloxybichlorids betrachtet werden. Seine rationelle Zusammensetzung ist durch die Formel $(C_2Cl_3)\hat{}C_2\left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.$ auszudrücken (s. Trichloracetyloxybichlorid S. 17.). Ob der der Bildung des Chloräthers voraufgehende Halbchloräther: $C_4H_4ClO$ (s. Chloräther Bd. II. S. 181), dessen Existenz wohl keinem Zweifel unterliegt, als Aethyloxyd betrachtet werden darf, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor vertreten ist $= (C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.)O$, oder, was mit gröfserer Wahrscheinlichkeit angenommen werden kann, als eine Verbindung von Salzsäure mit dem hypothetischen wasserfreien Acetyloxyd anzusehen sey, $= (C_2H_3)\hat{}C_2O.HCl$, ist eine Frage, welche sich wegen Mangel an Thatsachen gegenwärtig nicht mit Sicherheit beantworten lässt. Ist letztere Ansicht die richtige, so gewinnt die Metamorphose des Aethers durch Chlor eine überraschende Aehnlichkeit mit derjenigen, welche er durch directe Oxydation erleidet. Dem Halbchloräther oder dem chlorwasserstoffsauren Acetyloxyd würde nämlich das Acetyloxydhydrat, das Aldehyd, und dem Acetyloxybichlorid die Acetylsäure entsprechen. Die Analogie dieser Zersetzungen des Aethers durch Chlor und Sauerstoff spricht sich in folgenden Gleichungen auf's Deutlichste aus:

$$\underbrace{C_4H_5O}_{\text{Aether}} + Cl_2 = \underbrace{(C_2H_3)\hat{}C_2O.HCl}_{\text{Halbchloräther}} + HCl$$

$$\underbrace{C_4H_5O}_{\text{Aether}} + O_2 = \underbrace{(C_2H_3)\hat{}C_2O.HO}_{\text{Aldehyd}} + HO$$

$$\underbrace{(C_2H_3)\hat{}C_2O.HCl}_{\text{Halbchloräther}} + Cl_2 = \underbrace{(C_2H_3)\,C_2\left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.}_{\text{Acetyloxybichlorid}} + HCl$$

$$\underbrace{(C_2H_3)\hat{}C_2O.HO}_{\text{Aldehyd}} + O_2 = \underbrace{HO.(C_2H_3)\hat{}C_2O_3}_{\text{Acetylsäure}}$$

Dem Perchloräther, (Trichloracetyloxybichlorid), entspricht keine Sauerstoffverbindung, weil der Sauerstoff tiefer in die Zusammensetzung der Acetylsäure eingreift und eine Zerstörung des Acetylradikals bewirkt.

*H. K.*

Digitized by Google

Aethyloxydhydrat: $C_4H_5O.HO$, ist das Hydrat des Aethyloxyds, und unter Alkohol (Bd. I. S. 202) beschrieben. Vergl. den Art. Aethertheorie Bd. I. S. 132).

Aethylseleniet — Selenäthyl, Selenwasserstoffäther — von Löwig entdeckt, nicht analysirt. — Formel: $C_4H_5Se$. Entsteht durch Destillation wässriger Lösungen von Selenkalium und ätherschwefelsaurem Kali oder durch Erhitzen einer breiartigen Mischung von fein gepulvertem Selenkalium und oxalsaurem Aethyloxyd. Farblose dem Aethylsulfuret im Geruch und Geschmack ähnliche Flüssigkeit, ist entzündlich und verbrennt mit Rettiggeruch und einem rothen Rauch von Selen, welches sich aus den Dämpfen absetzt.

Ein Aethylbiseleniet scheint, mit Aethylseleniet gemengt, das bei der Destillation des rohen Selenmercaptans zurückbleibende schwerer flüchtige ölartige Liquidum zu bilden. Es ist gelblich gefärbt, schwerer als Wasser, von widrigem Geruch und wirkt nicht auf Quecksilberoxyd. Siemens[1]), welcher es analysirte, fand darin 63,7 Procent Selen. Einfach Selenäthyl hätte 57,7 Procent, reines zweifach Selenäthyl 73,0 Procent Selen geben müssen, zwischen welchen Zahlen die gefundene beinahe in der Mitte liegt. *H. K.*

Aethylselenhydrat — Aethylselenwasserstoff, Selenmercaptan —. Von Siemens[2]) entdeckt. Formel: $HSe.C_4H_5Se$.

Es entsteht, wenn man eine wässrige Lösung von Kaliumselenhydrat bei möglichst abgehaltenem Luftzutritt mit einer concentrirten Lösung von ätherschwefelsaurem Kalk destillirt. Dabei entweicht zuerst Selenwasserstoff, und hernach geht mit Wasser ein darin untersinkendes stinkendes, ölartiges Liquidum von gelblicher Farbe in die Vorlage über, welches man von der überstehenden Flüssigkeit trennt und über Chlorcalcium trocknet. Wenn man es darauf der fractionirten Destillation unterwirft, so erhält man zwei Producte von verschiedener Flüchtigkeit, Selenmercaptan, welches bei einer ziemlich niederen Temperatur zuerst abdestillirt, und ein viel weniger flüchtiges Gemenge von einfach und zweifach Selenäthyl. Indessen scheint dem von Siemens analysirten Selenmercaptan auch noch ein wenig Selenäthyl beigemischt gewesen zu seyn, da seine Selenbestimmung statt 72,5 Procent nur 68,0 Procent gegeben hat.

Es ist ein farbloses dünnflüssiges Liquidum von einem höchst widrigen, sehr an die Kakodylverbindungen erinnernden Geruch, unlöslich in Wasser, worin es untersinkt, in Alkohol auflöslich. Es siedet bei einer noch unter 100° C. liegenden Temperatur, ist leicht entzündlich und verbrennt mit intensiv hellbau gefärbter Flamme unter Verbreitung rother und weifser Dämpfe von Selen und seleniger Säure.

An der Luft wird es oxydirt, wobei es allmälig in Aethylbiseleniet übergeht. Gleich dem Schwefelwasserstoff vereinigt es sich mit Quecksilberoxyd unter starker Wärmeentwickelung zu einem gelben leicht schmelzbaren Körper, der sich in heifsem Alkohol löst, und daraus beim Erkalten amorph abscheidet. Eine alkoholische Lösung des Selenmercaptans erzeugt mit Quecksilberchlorid ebenfalls einen dicken gelben Niederschlag, welcher ohne Zweifel aus Quecksilberselenäthyl besteht. In Dampfform

---

[1]) Annalen der Chemie. Bd. 61, S. 360.
[2]) Ebendaselbst.



Digitized by Google

über glühendes Kupfer geleitet, wird es unter Abscheidung von krystallinischem Selenkupfer und ein wenig Kohle zerstört, wobei ein flüchtiger Kohlenwasserstoff von dem Geruch des Benzols entweicht.

Der Aethylselenwasserstoff besitzt offenbar eine ähnliche rationelle Zusammensetzung, wie Aethylschwefelwasserstoff, und lässt sich daher als eine Doppelverbindung von Aethylseleniet mit Selenwasserstoff, betrachten. Den Schwefelmercaptiden correspondirende Selenverbindungen, welche durch Einwirkung des Aethylselenwasserstoffs auf die Oxyde der schweren Metalle entstehen müssen, sind bis jetzt keine genauer studirt.

*H. K.*

## Aethylsulfhydrat — Mercaptan, Aethylsulfid-Schwefelwasserstoff — von Zeise entdeckt. Formel: $HS.C_4H_5S$.

Zusammensetzung:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 4 Aeq. | Kohlenstoff . . . . . | 300,0 . . . | 38,7 |
| 6 „ | Wasserstoff . . . . . | 75,0 . . . | 9,7 |
| 2 „ | Schwefel . . . . . | 400,0 . . . | 51,6 |
| | | 775,0 | 100,0. |

In Gasform:

| | | |
|---|---|---|
| $^1/_2$ Vol. | Schwefeläthyl . . . . . | 1,560 |
| $^1/_2$ „ | Schwefelwasserstoff . . . | 0,587 |
| 1 Vol. | Aethylsulfhydrat . . . . | 2,147 |

Diese durch ihren intensiven knoblauchartigen Geruch charakterisirte sehr flüchtige Flüssigkeit entsteht durch Destillation wässriger Auflösungen von ätherschwefelsaurem Kali (Kalk- oder Baryterde) mit Kalium- (Calcium- oder Baryum-) Sulfhydrat. 1 Aeq. ätherschwefelsaures Kali zerlegt sich hierbei mit 1 Aeq. Kaliumsulfhydrat in 1 Aeq. Aethylsulfhydrat und 2 Aeq. neutrales schwefelsaures Kali. Das zweckmäfsigste Verfahren ist, nach J. Liebig, folgendes: Wässrige Kalilauge von 1,28 specifischen Gewicht wird mit Schwefelwasserstoff übersättigt, darauf mit einem gleichen Volumen einer Lösung von ätherschwefelsaurem Kalk von demselben specifischen Gewichte vermischt und aus einer Retorte mit gut abgekühlter Vorlage bei gelinder Wärme destillirt. War dem Kaliumsulfhydrat zweifach Schwefelkalium beigemengt, so ist das Destillat noch mit zweifach Schwefeläthyl verunreinigt. — Ein anderes von Regnault angewandtes Verfahren besteht darin, dass man eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat, welche sich in einer tubulirten Retorte befindet, mit Aethylchlorürgas sättigt, alsdann gelinde erwärmt und das unter fortgesetztem Zuleiten von Chloräthyl mit den Alkoholdämpfen überdestillirende Mercaptan in einem Kühlapparat condensirt. Aus dem Destillat wird es darauf durch Wasser, worin es nur wenig löslich ist, leicht abgeschieden. In der Retorte bleibt Chlorkalium zurück. — Es tritt ebenfalls unter den Producten der trocknen Destillation des xanthogensauren Kalis, gewöhnlich mit etwas Kohlensulfid gemengt, in nicht unbeträchtlicher Menge auf.

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Product wird zur Reinigung von beigemengtem Alkohol einge Male mit neuen Portionen Wasser geschüttelt, darauf über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Das Destillat, welches noch Schwefelwasserstoff aufgelöst enthält, kann von diesem leicht durch Schütteln mit fein geriebenem Quecksilbermercaptid — welches durch Schwefelwasserstoff in Schwefelquecksilber und

Digitized by Google

Mercaptan zerlegt wird — befreit werden, worauf man es aufs Neue rectificirt. Das so gereinigte Mercaptan ist meistens noch durch kleine Antheile eines indifferenten ölartigen Körpers verunreinigt, welcher nicht auf Bleizucker wirkt, dessen Gegenwart sich aber zu erkennen giebt, wenn man das Mercaptan mit Quecksilberoxyd verbindet, und die erhaltene Salzmasse mit Alkohol behandelt, welcher jenes Oel auszieht, und auf Zusatz von Wasser fallen lässt. Um es auch hiervon zu reinigen, muss es zunächst in die Quecksilberverbindung verwandelt werden, wozu schon das rohe Product, nachdem es einige Male mit Wasser geschüttelt und über Chlorcalcium entwässert ist, verwandt werden kann. Wegen der heftigen Wärmeentwickelung, welche bei der Einwirkung des Mercaptans auf Quecksilberoxyd stattfindet, ist eine starke Abkühlung nothwendig. Am zweckmäfsigsten giefst man in eine mit Eis umgebene tubulirte Retorte, welche Quecksilberoxyd enthält, nach und nach in kleinen Portionen das Aethylsulfhydrat (etwa 4 Th. desselben auf 1 Th. Mercaptan), während man die durch die Wärme sich verflüchtigenden Dämpfe desselben in einem Kühlrohr möglichst condensirt. Zuletzt bringt man das gebildete Quecksilbermercaptid durch gelindes Erwärmen zum Schmelzen, und bewirkt durch Schütteln der flüssigen Masse, dass auch die letzten unzersetzten Antheile des Quecksilberoxyds sich noch mit dem Mercaptan vereinigen. Nachdem durch Erhitzen im Wasserbade bei continuirlichem Luftwechsel der Ueberschuss des Mercaptans und das erzeugte Wasser vollständig entfernt sind, giefst man die geschmolzene Masse von dem am Boden befindlichen Schwefelquecksilber ab, zerreibt sie nach dem Erkalten mit starkem Alkohol zu einem dünnen Brei und wäscht so lange mit Alkohol aus, bis das Filtrat durch Wasser nicht mehr milchig, sondern nur noch schwach getrübt wird (von gefälltem Quecksilbermercaptid, welches in Alkohol nicht ganz unlöslich ist). Das ausgewaschene Salz wird darauf durch Trocknen an der Luft und Schmelzen bei 100° vom Alkohol befreit und, fein pulverisirt, in einem auf 50° erhitzten geeigneten Gefäfse, worin es eine möglichst grofse Oberfläche erhält, durch getrocknetes Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Dabei entsteht schwarzes Schwefelquecksilber und Aethylsulfhydrat, welches überdestillirt und in einem mit Kältemischung umgebenen Kühlapparat condensirt werden muss. Durch Schütteln mit fein pulverisirtem Quecksilbermercaptid wird es von aufgelöstem Schwefelwasserstoff befreit.

Das Aethylsulfhydrat ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, sehr entzündliche Flüssigkeit von 0,835 specif. Gewicht bei 21°. Es besitzt einen höchst penetranten, widrigen lauchartigen Geruch und Geschmack, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, reagirt neutral, siedet bei 36,2° C. (J. Liebig). Es wird bei — 22° noch nicht fest, aber ein Tropfen davon, an einem Glasstabe schnell durch die Luft geschwenkt, erstarrt in Folge der durch seine Verdunstung erzeugten Kälte zu einer blättrigen, etwas schmierigen Masse, welche sehr leicht wieder schmilzt und sich verflüchtigt. Das specif. Gewicht seines Dampfes beträgt 2,11 (Bunsen), 2,14 (Regnault). Schwefel und Phosphor lösen sich darin langsam, aber in nicht unbeträchtlicher Menge auf; ebenfalls Jod, mit dem es eine braunrothe Flüssigkeit bildet. Diese wird durch Schütteln mit Wasser entfärbt, wobei Jodwasserstoffsäure und Zweifach-Schwefeläthyl entstehen. Es absorbirt viel Stickstoffgas und färbt sich damit dunkelblutroth. An der Luft, besonders im Sonnenlichte dunstet das Gas unter Bildung von rothen salpetrigsauren Dämpfen wieder



Digitized by Google

davon ab. Von mäfsig concentrirter Salpetersäure wird es beim Erwärmen zersetzt und verwandelt sich in ein schweres sauerstoffhaltiges Oel, schwefligsaures Schwefeläthyl (s. u. S. 90.), welches durch fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure in Aethyldithionsäure (s. d.) übergeht. Mit Kalium vereinigt es sich unter lebhafter Wasserstoffentwickelung zu Schwefeläthyl-Schwefelkalium; wässrige oder alkoholische Kalilauge soll ohne Einwirkung darauf seyn. Festes Kalihydrat erweicht darin, aber nach Zusatz von Wasser scheidet sich das Mercaptan unverändert wieder ab. In seinem Verhalten gegen die Metalloxyde und Metalloxydsalze zeigt das Mercaptan die gröfste Analogie mit dem Schwefelwasserstoff. Es fällt, wie dieses, einige der schweren Metalloxyde aus ihren sauren Lösungen, z. B. Quecksilberchlorid, andere, wie Kupferoxyd und Bleioxyd nur aus ihren essigsauren Verbindungen, wobei es unter Wasserbildung sein Wasserstoffäquivalent gegen eines jener Metalle vertauscht. Auf diejenigen Metalle, deren neutrale Salzlösungen nicht durch Schwefelwasserstoff, aber durch ein auflösliches Schwefelmetall gefällt werden, scheint auch das Mercaptan ohne Einwirkung zu seyn. Diese werden aber durch Kaliummercaptid gefällt. Dieselben Verbindungen werden auch durch Einwirkung des Mercaptans auf die Metalloxyde selbst erhalten. Es besitzt unter allen Metallen zum Gold und Quecksilber die gröfste Verwandtschaft, und vereinigt sich mit den Oxyden dieser Metalle, selbst bei starker Verdünnung mit Weingeist, unter sehr starker Wärmeentwickelung. Die meisten jener Niederschläge werden durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wobei ein Schwefelmetall und Aethylsulfhydrat entsteht. *H. K.*

## Aethylsulfid s. Aethylsulfuret S. 88.

**Aethylsulfidsalze.** Das unter Aethylsulfuret (S. 88) beschriebene Einfach-Schwefeläthyl geht mit den Schwefelbasen keine directe Verbindungen ein, aber auf Umwegen können solche Schwefelsalze erzeugt werden, worin das einfach Schwefeläthyl das negative Glied ausmacht. Diese Aethylsulfidsalze sind von Zeise entdekt und von ihm Mercaptide genannt. Sie werden alle aus dem Aethylsulfhydrat (s. d.) erhalten, die der Alkalimetalle durch unmittelbare Einwirkung derselben auf jene Aetherart, die der schweren Metalle durch Fällung ihrer löslichen neutralen Salze mittelst Aethylsulfid-Kalium oder Aethylsulfhydrat, oder aus letzterem durch Behandlung mit den Oxyden selbst. Erstere sind in Wasser und Alkohol löslich, wenig beständig, letztere meist unlösliche, mehr oder weniger hellgelb gefärbte Verbindungen.

Ueber die rationelle Zusammensetzung der Aethylsulfidsalze sind verschiedene Ansichten aufgestellt. Zeise betrachtete sie als Verbindungen der Metalle mit einem zusammengesetzten Radikal $= C_4H_5S_2$, welches er wegen seiner grofsen Verwandtschaft zum Quecksilber Mercaptum (*Corpus Mercurio aptum*) nannte. Daher der Name Mercaptide für seine Verbindungen. Das erst später entdeckte Zweifach-Schwefeläthyl, dessen Zusammensetzung die jenes hypothetischen Radikals ist, scheint indessen nicht die Eigenschaften eines solchen Radikals zu besitzen. Nach einer andern Ansicht sind die Schwefeläthyl-Schwefelmetalle Sulfosalze, bestehend aus einem elektropositiven Schwefelmetalle und Schwefeläthyl als negativem Glied.

Die meisten derselben werden durch Schwefelwasserstoff zerlegt, indem sich Schwefelmetall und Aethylsulfhydrat erzeugen. Letztere Ver-

Digitized by Google

bindung steht demnach hinsichtlich ihrer Eigenschaften als Säure zum Schwefelwasserstoff etwa in demselben Verhältnisse, wie die Aetherschwefelsäure zur Schwefelsäure.

Aethylsulfid-Blei: $PbS.C_4H_5S$. Fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Aethylsulfhydrat und essigsaurem Bleioxyd als gelber krystallinischer Niederschlag nieder; beim gelinden Erwärmen schmilzt derselbe und wird schwarz. Kalilauge wirkt nicht darauf ein. Fügt man zu jener Fällung einen Ueberschuss von essigsaurem Bleioxyd, so löst sich der gelbe Niederschlag wieder auf, und später schiefsen daraus glänzende citrongelbe Nadeln oder Blättchen an, welche wahrscheinlich aus einem Doppelsalze von Aethylsulfid-Blei mit essigsaurem Bleioxyd bestehen.

Aethylsulfid-Gold: $AuS.C_4H_5S$. Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Aethylsulfhydrat (1 Theil in 70 Theilen Alkohol gelöst) und Goldchlorid (1 Theil auf 20 Theile Alkohol) mit der Vorsicht, dass ersteres im Ueberschuss bleibt, entsteht eine weifse dicke breiige Masse, welche, zuerst mit kaltem und darauf mit kochendem Alkohol ausgewaschen und im Vacuum getrocknet, die obige Zusammensetzung hat (Zeise). 1 Aeq. Goldchlorid zerlegt sich hierbei mit 1 Aeq. Aethylsulfhydrat in 1 Aeq. Aethylsulfid-Gold und 2 Aeq. Chlor, welche mit einem andern Antheil freien Aethylsulfhydrats weitere Verbindungen eingehen. War beim Vermischen jener Lösungen Goldchlorid im Uebermaafs angewandt, so ist der entstehende Niederschlag chlorhaltig. Die obige Verbindung entsteht ebenfalls durch Behandlung von trocknem Goldchlorid mit Aethylsulfhydrat unter Entbindung von salzsauren Dämpfen. Auch Goldoxyd wird von einer Lösung des Aethylsulfhydrats in 6 Theilen Alkohol unter starker Erhitzung in jenen weifsen Körper verwandelt. Die Wärmeentwickelung ist hierbei zuweilen so stark, dass sie Entzündung und Zersetzung der weifsen Verbindung in eine schwarze bewirkt. Das Aethylsulfid-Gold ist in Wasser und Alkohol unlöslich, geruchlos selbst beim Reiben, und bleibt bei einer Temperatur von 190° unverändert. Darüber hinaus erhitzt, zerlegt es sich in Gold, welches fast rein zurückbleibt, und in ein klares, gelbliches, wie Mercaptan riechendes Oel von ungefähr 1,00 specif. Gewicht, welches überdestillirt. Die Natur desselben ist nicht ermittelt; doch scheint es nicht Zweifach-Schwefeläthyl zu seyn, da Kalium fast ganz ohne Einwirkung auf dasselbe ist, sondern vielmehr aus einem Gemenge mehrerer Substanzen zu bestehen. — Kali, Salzsäure und Schwefelsäure verändern das Goldsalz nicht, Salpetersäure zersetzt es unter heftiger Gasentwickelung.

Aethylsulfid-Kalium: $KS.C_4H_5S$. Kalium löst sich in Aethylsulfhydrat unter heftiger Wasserstoffentwickelung auf und bildet, nachdem der Ueberschuss des letztern verdampft ist, eine weifse körnige Verbindung, welche sich ohne Zersetzung über 100° hinaus erhitzen lässt. In höherer Temperatur schmilzt sie, und verwandelt sich in eine schwarze Masse, welche aus einem Gemenge von Schwefelkalium und Kohle besteht. Sie ist in Wasser und Alkohol, in letzterem weniger leicht, löslich. Ihre Lösungen reagiren alkalisch und fällen Bleisalze mit gelber Farbe. In alkoholischer Lösung kann sie ohne Zersetzung zum Sieden erhitzt werden; an der Luft setzt sie bald kleine Krystalle ab, welche, in Wasser gelöst, Bleisalze weifs, Quecksilberchlorid mit ziegelrother Farbe fällen. Die wässrige Lösung ist weniger beständig; sie verträgt nur gelindes

Digitized by Google

Erhitzen bis zu einem gewissen Punkte, welcher weit unter der Siedetemperatur liegt; darüber hinaus erwärmt tritt Zersetzung ein, daran erkennbar, dass sie mit Bleisalzen keinen gelben Niederschlag mehr giebt, sondern eine weifse Fällung, und mit Sublimat einen ziegelrothen Niederschlag hervorbringt. Wird sie der Luft ausgesetzt, so erzeugt sich darin kohlensauresKali. Was aufserdem entsteht, ist unbekannt. Mit verdünnten Säuren übergossen, zersetzt sich die trockne Verbindung unter heftigem Aufbrausen, wobei übrigens kein Aethylsulfhydrat abgeschieden wird.

Aethylsulfhydrat geht mit Kali direct keine Verbindung ein. Obschon festes Kalihydrat darin erweicht, so scheidet sich doch ersteres nach Zusatz von Wasser unverändert wieder daraus ab. Selbst eine alkoholische Kalilauge soll darauf ohne Wirkung seyn (Zeise). Ob Zweifach-Schwefeläthyl mit Kalium sich in Kalium-Mercaptid verwandelt, ist nicht bekannt.

Aethylsulfid-Kupfer: $CuS.C_4H_5S$. Weifses, schwach gelblich gefärbtes Pulver, unlöslich in Wasser, wenig auflöslich in Alkohol. Entsteht durch Fällung des Kaliummercaptids mit schwefelsaurem Kupferoxyd. Bei einem Ueberschuss des letztern erhält man einen gelben Niederschlag. Auch beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Aethylsulfhydrat und essigsaurem Kupferoxyd fällt es als weifse Gallerte nieder. Es wird am leichtesten erhalten, wenn man feingeriebenes Kupferoxyd mit Mercaptan übergiefst, worin es sich nach einiger Zeit in eine weifse voluminöse Salzmasse verwandelt, die durch Erwärmen von überschüssigem Mercaptan befreit wird, oder wenn man über heifses (nicht glühendes) Kupferoxyd Mercaptandämpfe leitet. Diese Verbindung verträgt ziemlich starke Hitze, verbrennt im Kerzenlicht mit blaugrauer Flamme, und wird von Salzsäure zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst. Sie wird nicht von kochender Kalilauge zersetzt.

Aethylsulfid-Natrium: $NaS.C_4H_5S$. Wird auf ähnliche Weise wie die Kaliumverbindung erhalten, mit der es auch in seinen Eigenschaften übereinstimmt.

Aethylsulfid-Platin: $PtS.C_4H_5S$. Entsteht durch Fällung einer alkoholischen Mercaptanlösung mit weingeistigem Platinchlorid, wobei von ersterem ein Ueberschuss bleiben muss. Gelbes lockeres Pulver, welches beinahe Glühhitze verträgt, ehe es sich schwärzt. Das dabei übergehende dünnflüssige Liquidum unterscheidet sich von dem aus dem Goldsalz erhaltenen sowohl durch den Geruch, wie durch gröfsere Flüchtigkeit. Der Rückstand besteht aus Schwefelplatin.

Aethylsulfid-Quecksilber: $HgS.C_4H_6S$. Quecksilberoxyd, in ein mit Eis umgebenes, Mercaptan enthaltendes Gefäfs in kleinen Portionen eingetragen, verwandelt sich unter heftiger Wärmeentwickelung in eine weifse krystallinische Salzmasse, welche durch Erwärmen von dem überschüssigen Mercaptan und dem gebildeten Wasser befreit, und darauf durch Umkrystallisiren aus kochendem absoluten Alkohol gereinigt wird. Dieselbe Verbindung entsteht durch Fällung einer alkoholischen Mercaptanlösung mit den wässrigen Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxyd oder Sublimat. Sie ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich; in siedendem Alkohol löslich, von dem sie 12 bis 15 Theile zur Auflösung bedarf, und krystallisirt daraus in weifsen, durchscheinenden, seideglänzenden Blättern, die nach dem Trocknen starken Silberglanz besitzen. Sie ist luft- und lichtbeständig, schmilzt zwischen 85° und 87° zu einem öl-

Digitized by Google

ähnlichen schweren Liquidum, welches beim Erkalten zu einer farblosen, fettig anzufühlenden krystallinischen Masse erstarrt. Auch im geschmolzenen Zustande ist sie beinahe völlig geruchlos, erst beim Reiben verbreitet sie einen schwachen widrigen, aber von dem des Mercaptans verschiedenen Geruch. — Das geschmolzene Quecksilbermercaptid, über 125° erhitzt, zersetzt sich unter Entwickelung eines die Augen stark angreifenden Dampfes und giebt bei 130° ein schweres schwefelhaltiges Oel von unbekannter Zusammensetzung, welches sich nur schwierig entzünden lässt. Der Rückstand enthält ein Gemenge von reducirtem Quecksilber und Schwefelquecksilber, welche sich beim stärkeren Erhitzen ohne Rückstand verflüchtigen. — Wässerige Kalilauge verändert es nicht, auch nicht beim Kochen; Einfach-Schwefelkalium, in Wasser gelöst, scheidet daraus beim gelinden Erwärmen Schwefelquecksilber ab, und die farblose alkalische Flüssigkeit enthält aufser Kaliummercaptid noch Quecksilbermercaptid, wahrscheinlich zu einem Doppelsalze verbunden; sie giebt beim Kochen und Abdampfen einen weifsen Niederschlag, mit Bleisalzen eine gelbe, mit Schwefelkalium eine graue unlösliche Verbindung. — Schwefelwasserstoff zerlegt es sowohl auf nassem wie auf trocknem Wege in Aethylsulfhydrat und schwarzes Schwefelquecksilber. Von verdünnter Salzsäure wird es in der Wärme langsam gelöst, beim Erkalten scheiden sich wieder sehr glänzende Krystalle daraus ab. Starke Salpetersäure löst es unter heftiger Entwickelung von salpetersauren Dämpfen zu einer rothbraunen, nach dem Erhitzen farblosen Flüssigkeit, woraus Wasser ein farbloses Oel niederschlägt. Metallisches Blei schlägt aus geschmolzenem Quecksilbermercaptid das Metall nieder, wobei Schwefeläthyl, Schwefelblei und Bleiamalgam erzeugt werden.

Aethylsulfid-Silber: $AgS.C_4H_5S$. Bildet sich langsam durch Einwirkung einer alkoholischen Mercaptanlösung auf Chlorsilber. Ein ähnlicher schneeweifser Niederschlag entsteht durch Vermischen wässeriger Lösungen von Mercaptan und salpetersaurem Silberoxyd, doch scheint derselbe noch Salpetersäure zu enthalten.

Aethylsulfid-Wasserstoff s. Aethylsulfhydrat. S. 82.

## Aethylsulfocyanür — Schwefelcyanäthyl, Schwefelwasserstoffäther, Aethylrhodanür (Berzelius) — von Cahours entdeckt [1]). Formel: $(C_4H_5)CyS_2$.

Zusammensetzung (Cahours):

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 6 | Aeq. | Kohlenstoff | 450,0 | | 41,4 |
| 5 | „ | Wasserstoff | 62,5 | | 5,7 |
| 1 | „ | Stickstoff | 175,0 | | 16,1 |
| 2 | „ | Schwefel | 400,0 | | 36,8 |
| | | | 1087,5 | | 100,0. |

Dem Volumen nach:

| | | | |
|---|---|---|---|
| ½ | Vol. | Aethyl | 1,00 |
| ½ | „ | Sulfocyan | 2,00 |
| 1 | Vol. | Aethylsulfocyanür | 3,00. |

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. 3 sér. T. 18. p. 264. und Annalen der Chemie. Bd. 61. S. 99. — Löwig, Pogg. Annal. Bd. 67. S. 101. — Muspratt, Annalen der Chemie. Bd. 65. S. 251.

Digitized by Google

Es entsteht durch Destillation gleicher Theile Schwefelcyankalium und ätherschwefelsaurem Kali (Kalk oder Baryt) aus einer geräumigen Retorte, welche wegen des starken Aufschäumens der Masse höchstens nur zum zehnten Theil damit angefüllt seyn darf.

Da bei dem Erhitzen über freiem Feuer die Retorte durch heftiges Stofsen leicht zerbricht, so ist es zweckmäfsig, die Destillation anfangs in einem Oelbade vorzunehmen, und erst, nachdem der Rückstand völlig fest und trocken geworden ist, über freiem Feuer zu beenden. Es ist leicht, auf diesem Wege gröfsere Mengen davon derzustellenen. Das mit dem Wasser übergehende, gewöhnlich noch etwas Ammoniak und Blausäure haltige Destillat wird wiederholt mit Wasser geschüttelt, darauf über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, wobei der Siedepunkt rasch auf circa 146° C. steigt und sich auf diesem Punkte lange erhält. Das bei dieser Temperatur übergehende Liquidum wird besonders aufgefangen und ist fast reines Schwefelcyanäthyl. Eine abermalige Rectification dieses Products genügt, um es völlig rein zu erhalten.

Eine andere, jedoch weniger ergiebige Art der Darstellung des Schwefelcyanäthyls besteht darin, dass man eine alkoholische Lösung von Schwefelcyankalium mit Chloräthylgas sättigt, und die Mischung einige Wochen lang in die Sonne stellt. Nachdem sich eine reichliche Menge Chlorkalium abgeschieden hat, wird die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt und destillirt, das Destillat mit dem zweifachen Volumen Aether vermischt und darauf mit so viel Wasser versetzt, bis sich der Aether ausgeschieden hat, welcher nun das Schwefelcyanäthyl aufgelöst enthält. Aus dieser Mischung lässt sich letzteres durch Rectification von jenem leicht trennen (Löwig).

Es ist eine farblose wasserhelle Flüssigkeit von 1,02 specif. Gewicht bei 16°, besitzt einen lauchartigen, jedoch bei weitem weniger ekelhaften Geruch, wie Schwefeläthyl oder Mercaptan, und einen süfslichen dem Anis ähnlichen Geschmack. Es siedet bei 146°, das specifische Gewicht seines Gases ist 3,018 (Cahours). Wässrige Kalilauge ist auch nach längerem Kochen ohne Einwirkung darauf; von concentrirter alkoholischer Kalilauge wird es zersetzt, indem sich nach wenigen Augenblicken schon in der Kälte Cyankalium abscheidet. Die Flüssigkeit nimmt dabei den penetranten lauchartigen Geruch des Mercaptans an (Kolbe). Nach Löwig entwickelt diese Lösung beim Kochen Ammoniak unter Abscheidung von kohlensaurem Kali und Bildung von Zweifach-Schwefeläthyl; doch dürfte diese Angabe vielleicht auf einem Irrthume beruhen. — Schwefelkalium, in Alkohol gelöst, zerlegt sich beim gelinden Erwärmen mit Sahwefelcyanäthyl in Schwefelcyankalium und Schwefeläthyl (Löwig). Metallsalze werden nicht durch Schwefelcyanäthyl (in Alkohol gelöst) gefällt —. Chlor und Brom wirken heftig darauf ein und liefern eigenthümliche bis jetzt nicht näher untersuchte Zersetzungsproducte. Ueber sein Verhalten gegen Salpetersäure s. Aethyldithionsäure. *H. K.*

**Aethylsulfureta.** Das Aethyl geht mit Schwefel Verbindungen in mehreren Verhältnissen ein. Bis jetzt sind drei derselben bekannt, das Aethylsulfuret (Aethylsulfid), Aethylbisulfuret und Aethyltrisulfuret, sämmtlich flüchtige, ölartige Flüssigkeiten, welche sich durch einen penetranten Knoblauchgeruch auszeichnen (s. d. in dem folgenden Art.).

**Aethylsulfuret.** — Einfach Schwefeläthyl, Schwe-

Digitized by Google

felwasserstoffäther, Aethylsulfid, *éther hydrosulfurique* — von Döbereiner entdeckt. Formel: $C_4H_5S$.

Zusammensetzung:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 4 Aeq. | Kohlenstoff | 300,0 | 53,3 |
| 5 „ | Wasserstoff | 62,5 | 11,1 |
| 1 „ | Schwefel | 200,0 | 35,6 |
| | | 562,5 | 100,0. |

In Gasform:

| | | |
|---|---|---|
| 1 Vol. | Aethyldampf | 2,004 |
| ½ „ | Schwefeldampf | 1,105 |
| 1 Vol. | Aethylsulfuret. | 3,109. |

Es bildet sich unter verschiedenen Verhältnissen: durch Destillation von ätherschwefelsaurem Kali mit Schwefelkalium oder Schwefelbarium, oder beim Auflösen von Schwefeleisen in einer Mischung von concentrirter Salzsäure und absolutem Alkohol. Nach Regnault soll es am zweckmäfsigsten aus dem Chloräthyl erhalten werden, wenn man eine alkoholische Lösung von einfach Schwefelkalium mit diesem Gas sättigt und dann unter fortwährendem Zuleiten destillirt. Unter Ausscheidung von Chlorkalium geht alsdann, mit Alkohol gemengt, Schwefeläthyl in die Vorlage über, welches sich auf Zusatz von Wasser abscheidet. Durch wiederholtes Schütteln mit Wasser gereinigt und über Chlorcalcium rectificirt, bildet es eine leichte, farblose Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch. Es ist in Wasser beinahe unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Specifisches Gewicht = 0,825 bei 20° C.; es siedet bei 73°, seine Dampfdichte beträgt dem Versuche zufolge: 3,00 (Regnault). Es ist leicht entzündlich, und verbrennt unter Bildung von schwefligsauren Dämpfen mit blauer Flamme.

Das Schwefeläthyl wird durch Kochen mit einer Lösung von Kalihydrat nicht zersetzt, aber wenn man es über Kalihydrat destillirt, so erhält man Schwefelkalium, und Alkohol geht mit unzersetztem Schwefeläthyl gemengt über. In einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd bewirkt es einen gelben Niederschlag; mit Quecksilberoxyd behandelt bleibt es unverändert. Eine alkoholische Lösung von Fünffach-Schwefelkalium bewirkt eine weifse Fällung von ausgeschiedenem Schwefel in Folge der Bildung von Aethylsulfid-Kalium.

Von Salpetersäure wird es leicht oxydirt, und unter Entwickelung von salpetriger Säure und Kohlensäure zum Theil in Aethyldithionsäure (?) verwandelt (Löwig). Chlor wirkt sehr energisch darauf ein. Wenn man es in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche tröpfelt, so entzündet es sich; leitet man aber das Chlor an einem mäfsig erleuchteten Orte in einen trocknes Schwefeläthyl enthaltenden Ballon, so wird dasselbe unter Salzsäurebildung allmälig absorbirt. Durch wiederholtes Füllen mit Chlor und Aussetzen der Flasche in immer intensiveres Licht erhält man zuletzt eine gelbe ölartige Flüssigkeit von unerträglich stinkendem Geruch. Im Vacuum über concentrirter Kalilauge von Salzsäure befreit, hat sie ein specifisches Gewicht von 1,673 bei 24°. Sie siedet bei ohngefähr 160°, lässt sich aber nicht unverändert destilliren. Ihrer atomistischen Zusammensetzung entspricht die Formel: $C_4HCl_4S$, weshalb sie von mehreren Chemikern als Aethylsulfid betrachtet ist, worin 4 Aeq. Wasserstoff durch eben so viele Chloräquivalente substituirt sind. Die Zersetzung, welche

Digitized by Google

die übrigen Aetherarten durch Chlor erleiden, lässt indess vermuthen, dass hier ein gleicher Process vorgeht, und dass obiges Product der Acetylreihe angehört. Seine rationelle Zusammensetzung würde durch die Formel: $(C_2\begin{cases}H\\Cl_2\end{cases})^{\frown}C_2\begin{cases}Cl_2\\S\end{cases}$ ausgedrückt werden müssen, wenn wir es als das Bichlorosulfid des Bichloracetyls (s. d. unter Acetyl) betrachten. Eine Verbindung, worin aller Wasserstoff gegen Chlor ausgetauscht ist, und die übrigen intermediären Producte sind nicht dargestellt.

Das Einfach-Schwefeläthyl bildet mit den Schwefelbasen eigenthümliche Schwefelsalze, die sogenannten Mercaptide, worin jenes die Rolle der Säure spielt; s. Aethylsulfidsalze.

Es kommt ferner in Verbindung mit schwefliger Säure vor und bildet damit einen den zusammengesetzten Aetherarten analogen Körper: Schwefligsaures Schwefeläthyl.

Schwefligsaures Schwefeläthyl — Schwefeläthyl-Schweflige Säure. — Es ist von Löwig und Weidmann entdeckt. Formel: $C_4H_5S.SO_2$.

Zusammensetzung:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 4 | Aeq. | Kohlenstoff ..... | 300,0 ... | 31,2 |
| 5 | „ | Wasserstoff ..... | 62,5 ... | 6,5 |
| 2 | „ | Schwefel ..... | 400,0 ... | 41,5 |
| 2 | „ | Sauerstoff ..... | 200,0 ... | 20,8 |
| | | | 962,5 ... | 100,0. |

Diese Verbindung ist ein Oxydationsproduct des Mercaptans. Sie wird erhalten, wenn man verdünnte Salpetersäure von 1,23 specif. Gewicht mit einem Ueberschuss von Mercaptan gelinde erwärmt. Die Einwirkung ist ziemlich heftig, das Mercaptan färbt sich durch Aufnahme von Stickoxydgas blutroth, und unter Entwickelung von salpetersauren Dämpfen scheidet sich das schwefligsaure Schwefeläthyl als eine schwere ölartige Verbindung ab. Mit dem Zusatz von Salpetersäure kann so lange fortgefahren werden, bis fast alles Mercaptan zersetzt ist. Die Flüssigkeit wird darauf, um die weitere Einwirkung der Salpetersäure zu verhindern, mit Wasser verdünnt, das zu Boden fallende Oel von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und zur Austreibung des noch beigemengten Mercaptans längere Zeit einer Temperatur von 60 bis 70° ausgesetzt, zuletzt mit Wasser destillirt und über Chlorcalcium getrocknet.

Das so gereinigte schwefligsaure Schwefeläthyl bildet ein klares farbloses im Wasser untersinkendes Oel von 1,24 specif. Gewicht. Es besitzt einen widrigen, zwiebelartigen, lange haftenden Geruch, siedet ohngefähr bei 130° bis 140° und kann mit Wasser unverändert destillirt werden. Für sich der Destillation unterworfen, soll es eine Veränderung erleiden, weshalb auch sein Siedepunkt nicht hat genau bestimmt werden können. Die dabei auftretenden Zersetzungsproducte sind: ein Destillat von starkem, stechendem Geruch, welches bei 55° lebhaft zu sieden beginnt, worauf der Siedepunkt aber fortwährend steigt, und zuletzt eine kohlige poröse Masse, welche in der Retorte zurückbleibt. Angezündet brennt es mit blauer Flamme unter Entbindung schwefligsaurer Dämpfe. Von Schwefelsäure wird es in der Wärme geschwärzt. Durch weitere Behandlung des schwefligsauren Schwefeläthyls mit Salpetersäure nimmt es noch drei Atome Sauerstoff mehr auf und verbindet sich zu einer eigenthümlichen Säure, der Aethyldithionsäure (s. d.).

Digitized by Google

Durch Kalilauge erleidet es in der Wärme eine eigenthümliche, noch nicht sorgfältig genug studirte Zersetzung in Zweifach-Schwefeläthyl und Alkohol, welche abdestilliren, und eine Säure von noch etwas problematischer Zusammensetzung, welche in Verbindung mit Kali zurückbleibt. Löwig und Weidmann nennen sie:

Zweifach-Schwefeläthyl-Schwefelsäure, und betrachten sie nach der Formel: $2\,HO.(AeS_2)\,2\,SO_3 + aq.$ zusammengesetzt. Doch stimmen die durch die Analyse des Kalisalzes erhaltenen Zahlen nicht sehr genau mit der berechneten Formel überein.

Von den Verbindungen der Zweifach-Schwefeläthyl-Schwefelsäure ist nur das Kalisalz bekannt. Um dasselbe aus jener alkalischen Flüssigkeit zu gewinnen, wird sie mit Kohlensäure neutralisirt, darauf im Wasserbade zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit Alkohol behandelt, welcher das Salz aufnimmt. Nach der Verdunstung desselben im Wasserbade bleibt ein gelblicher Syrup zurück, welcher nur Spuren von Krystallisation zeigt; aber einer etwas höheren Temperatur ausgesetzt, verliert er Wasser und verwandelt sich dann beim Erkalten in eine aus feinen Blättern und Nadeln bestehende Krystallmasse. Bei $140^0$ getrocknet besitzt diese die obige Zusammensetzung. Erst in hoher Temperatur tritt unter Verkohlung der Masse eine völlige Zersetzung ein, wobei stinkende schwefelhaltige Producte entweichen.

Eine wässrige Auflösung des Salzes erzeugt mit Quecksilberchlorid einen weifsen, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen schwarzen Niederschlag. Blei-, Kupfer- und Silbersalze werden dadurch nicht gefällt.

Was die rationelle Zusammensetzung der Zweifach-Schwefeläthyl-Schwefelsäure betrifft, so bieten sich verschiedene Möglichkeiten dar, wie wir uns die Atome derselben gruppirt denken können. Sie lässt sich unter anderen als eine Doppelsäure betrachten, bestehend aus Aethyldithionsäure: $HO.(C_4H_5)\hat{}S_2O_5$, und dithioniger Säure: $HO.S_2O_2$, deren jede 1 Aeq. Basis sättigt, wenn sie nicht gar ein Gemenge von beiden ist, eine Erklärung, welche wenigstens von ihren zweibasischen Eigenschaften Rechenschaft giebt.

Um den Zersetzungsprocess des schwefligsauren Schwefeläthyls durch Kali zu erklären, muss man annehmen, dass 7 At. desselben sich in 3 At. Aethylbisulfuret, 2 At. Alkohol und 2 At. jener Säure zerlegen.

Die atomistische Zusammensetzung des schwefligsauren Schwefeläthyls lässt noch eine zweite Ansicht über seine chemische Constitution zu, indem man es als die niedere Oxydationsstufe des in der Aethyldithionsäure angenommenen gepaarten Radikals: $(C_4H_5)\hat{}S_2$, nämlich als äthyldithionige Säure betrachten kann. Ob diese Verbindung wirklich die Eigenschaften einer Säure besitzt, ist nicht durch Versuche ermittelt, und es steht in Frage, ob seiner Zersetzung durch Kali nicht eine Vereinigung mit demselben vorausgeht. Jedenfalls spricht für letztere Betrachtungsweise der Umstand, dass die äthyldithionige Säure bei der Behandlung mit Salpetersäure noch drei Atome Sauerstoff mehr daraus aufnimmt und sich zu Aethyldithionsäure oxydirt.

Aethylbisulfuret — Zweifach-Schwefeläthyl, Thialöl (Zeise) — von Zeise entdeckt, von Morin analysirt und genauer studirt. Formel: $C_4H_5S_2$.

Digitized by Google

Zusammensetzung:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 4 Aeq. | Kohlenstoff . . . | 300,0 . . . | 39,3 |
| 5 „ | Wasserstoff . . . | 62,5 . . . | 8,2 |
| 2 „ | Schwefel . . . | 400,0 . . . | 52,5 |
| | | 762,5 | 100,0. |

Dem Volumen nach:

| | |
|---|---|
| 1 Vol. Aethyl . . . . . | 2,00 |
| 1 Vol- Schwefelgas . . . | 2,21 |
| 1 Vol. Aethylbisulfuret . | 4,21. |

Es entsteht durch Einwirkung concentrirter wässriger Auflösungen von ätherschwefelsaurem Kali und zweifach oder mehrfach Schwefelkalium (Zeise). Bei Anwendung von Dreifach- oder Fünffach-Schwefelkalium wird Schwefel abgeschieden, aufserdem aber noch eine geringe Menge Dreifach-Schwefeläthyl gebildet, von dem das flüchtigere Zweifach-Schwefeläthyl durch fractionirte Destillation befreit werden kann. Man destillirt in einer tubulirten Retorte 2 Th. ätherschwefelsaures Kali mit 1 Th. Zweifach-Schwefelkalium (oder gleiche Theile ätherschwefelsaures Kali und gewöhnliche Schwefelleber) und 5 Th. Wasser, gieſst, wenn der Rückstand anfängt dick zu werden, neues Wasser hinzu, und wiederholt dies, so lange mit dem Wasser noch Oeltropfen übergehen. Das unreine, ölartige, gelb gefärbte Destillat wird mehrere Male mit gröſseren Mengen frischen Wassers geschüttelt, darauf über Chlorcalcium getrocknet und destillirt, bis der Siedepunkt von 150° auf circa 190° gestiegen ist. Das Destillat wird abermals der fractionirten Destillation unterworfen, und dies so oft wiederholt, bis man zuletzt ein constant bei 151° siedendes Product erhält. — Bei der obigen Zersetzung tauschen 1 Aeq. ätherschwefelsaures Kali und 1 Aeq. Zweifach-Schwefelkalium ihre Bestandtheile in der Weise aus, dass sich 2 Aeq. schwefelsaures Kali und 1 Aeq. Zweifach-Schwefeläthyl erzeugen. Nach Zeise soll das Thialöl ebenfalls durch Vermischen alkoholischer Lösungen von mehrfach Schwefelkalium und ätherschwefelsaures Aetherol (s. Bd I. S. 122) erhalten werden; es ist jedoch zweifelhaft, ob dem hieraus gewonnenen Product nicht noch andere Stoffe beigemengt sind. Löwig stellte ferner das Zweifach-Schwefeläthyl durch Zersetzung von Zweifach-Schwefelkalium mit oxalsaurem Aethyloxyd dar. Es kann aufserdem aus dem schwefligsauren Schwefeläthyl (s. d. S. 90) durch Kali hervorgebracht werden. Auch soll das Schwefelcyanäthyl durch Behandlung mit einer alkoholischen Kalilösung neben anderen Zersetzungsproducten Zweifach-Schwefeläthyl geben (Löwig).

Da Aethylbisulfuret ist eine farblose, ölartige, in Alkohol und Aether lösliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von widrigem knoblauchartigen Geruch und scharfem, hintennach süfslichem Geschmack. Es besitzt ein dem Wasser nahe gleiches specifisches Gewicht, siedet bei 151° C., ist entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme unter Entwickelung schwefligsaurer Dämpfe. Das specifische Gewicht seines Gases beträgt 4,27 (Cahours). Er reagirt nicht auf Pflanzenfarben, erleidet an der Luft keine Veränderung und wird von Kali beim Kochen nur langsam zersetzt. Es verbindet sich mit Quecksilberoxyd langsam zu einer gelben Masse, seine alkoholische Lösung erzeugt mit Quecksilberchlorid einen weifsen, mit essigsaurem Bleioxyd einen gelblichen flockigen Niederschlag. Salzsäure und kalte Schwefelsäure sind ohne Einwirkung darauf. Beim Er-

Digitized by Google

hitzen wird es von der Schwefelsäure unter Bildung von schwefliger Säure zerstört. Mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, liefert es unter Entwickelung von salpetrigsauren Dämpfen eine farblose Flüssigkeit, welche beim Uebersättigen mit Kali wieder den knoblauchartigen Geruch des Aethylbisulfurets annimmt und aufser mehr oder weniger Schwefelsäure eine andere schwefelhaltige gepaarte Säure — wahrscheinlich Aethyldithionsäure (s. d.) — enthält, die mit Baryt und Blei lösliche, krystallisirende Salze bildet. Es wird von Chlor, besonders im Sonnenlichte, schnell zersetzt; mit Brom erzeugt es eine im Wasser lösliche Verbindung, welche bei der Destillation aufser Bromwasserstoffsäure eine nicht weiter untersuchte, gewürzhaft riechende Flüssigkeit giebt.

Aethyltrisulfuret: $C_4H_5S_3$ von Cahours [1]) analysirt, bildet sich neben dem Aethylbisulfuret bei dessen Bereitung aus Dreifach- oder Fünffach-Schwefelkalium, und scheint den Hauptbestandtheil der bei der Rectification des rohen Products in der Retorte zurückbleibenden schweren flüchtigen Flüssigkeit zu bilden. Sein Siedepunkt ist unbekannt; auch scheint die von Cahours analysirte Verbindung nicht von absoluter Reinheit gewesen zu seyn. Gegen Chlor und Salpetersäure verhält es sich wie Zweifach-Schwefeläthyl.

Höhere Schwefelstufen des Aethyls sind bis jetzt nicht bekannt. Ob die nach dem Vermischen alkoholischer Lösungen von oxalsaurem Aethyloxyd und Fünffach-Schwefelkalium auf Zusatz von Wasser niederfallende, weifse, schmelzbare, süfsschmeckende Substanz aus Fünffach-Schwefeläthyl besteht, ist zweifelhaft. *H. K.*

## Aethyltelluriet — Telluräthyl, Tellurwasserstoffäther — von Wöhler entdeckt. Formel: $C_4H_5Te$.

Zusammensetzung:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 4 Aeq. | Kohlenstoff | 300,0 | 25,8 |
| 5 „ | Wasserstoff | 62,5 | 5,4 |
| 1 „ | Tellur | 801,8 | 68,8 |
| | | 1164,3 | 100,0. |

Entsteht durch Destillation einer wässrigen Lösung von ätherschwefelsaurem Baryt mit trocknem Tellurnatrium (erhalten durch Glühen von Tellur oder Tellurwismuth mit kohlensaurem Natron und Kohle). Unter anfänglich starkem Aufschäumen der Masse geht das Telluräthyl mit Wasser in die Vorlage über. Es ist ein ölartiges, gelbrothes, mit Wasser nicht mischbares, darin zu Boden sinkendes Liquidum, von höchst widrigem, dem des Schwefeläthyls ähnlichen, lange anhaltenden Geruch, sehr giftig, und lässt sich unter Wasser unverändert aufbewahren. An der Luft bedeckt es sich mit einer gelblichen, später weifs werdenden Haut von telluriger Säure, und verwandelt sich zuletzt ganz in diese Säure, welche als weifse, erdige Masse zurückbleibt. Diese Oxydation geht besonders im directen Sonnenlichte rasch von Statten; die Flüssigkeit raucht dabei, ohne sich jedoch zu entzünden. Es siedet noch unter 100°, ist entzündlich und verbrennt mit weifser, hellblau gesäumter, leuchtender Flamme, unter Verbreitung eines dicken weifsen Rauches von telluriger Säure. Salpetersäure wirkt sehr heftig darauf ein, und löst es unter Entwickelung von

[1]) Annales de Chimie et de Phys. 3 sér. T. 18. p. 264.

Digitized by

Stickoxydgas auf. Aus dieser Auflösung wird durch Salzsäure ein schweres ölartiges Liquidum von unbekannter Zusammensetzung gefällt.

*H. K.*

Agrostemmin hat H. Schulze [1]) ein aus dem Samen von *Agrostemma Githago* von ihm dargestelltes, aber nicht analysirtes Alkaloid genannt. Es findet sich nach ihm besonders in den Samenschalen angehäuft. Der ganze Samen wird mit schwachem Alkohol, welcher mit etwas Essigsäure angesäuert ist, ausgezogen, die durch Abdampfen eingeengte Flüssigkeit mit Magnesia versetzt, und der getrocknete Niederschlag mit Alkohol extrahirt. Beim Verdunsten scheidet sich das Agrostemmin krystallinisch aus. Nach wiederholtem Umkrystallisiren schiefst es in gelblich weifsen Blättchen an, welche bei gelindem Erwärmen schmelzen, in Wasser unlöslich, aber in Alkohol leicht löslich sind und diesem eine alkalische Reaction ertheilen.

Durch Neutralisation mit verdünnten Säuren und Verdunsten der Auflösungen erhielt Schulze zum Theil wohl krystallisirende Salze. Das schwefelsaure Salz ist in Alkohol und heifsem Wasser löslich, das phosphorsaure scheidet sich durch doppelte Zersetzung als voluminöser Niederschlag ab. Durch Fällung einer alkoholischen Lösung von Agrostemmin mit Platinchlorid soll sich ein Platindoppelsalz als röthlich brauner krystallinischer Niederschlag bilden. Auch das Agrostemmin-Goldchlorid schiefst aus der alkoholischen Lösung langsam in körnigen gelben Krystallen an.

Durch Kalilauge wird das Agrostemmin beim Kochen unter Ammoniakentwickelung zersetzt. Die Lösung giebt nachher mit Salzsäure einen weifsen Niederschlag. Von concentrirter Schwefelsäure wird es anfangs roth gefärbt, zuletzt geschwärzt. *H. K.*

Akcethin s. Essiggeist Bd. II. S. 1021 u. Therythrin.

Alben nennt Völkel [2]) den unlöslichen weifsen Körper, welcher nach ihm beim Auskochen von Melam mit heifsem Wasser zurückbleibt. Seine Zusammensetzung soll der Formel $C_{12}H_9N_{10}O_3$ entsprechen. Was dabei von Wasser aufgenommen wird, und sich hernach beim Erhalten desselben als ein weifses Pulver niederschlägt, hält Völkel für ein Gemenge von Melamin und einer Verbindung von der Zusammensetzung: $C_6H_3N_5$, welche er Ammelen nennt. *H. K.*

Albumin s. Blutbilder (Supplement).

Alchornin s. Alkornin.

*Aldehyd. (Vgl. Bd. I. p. 183.) Um aus Alkohol Aldehyd darzustellen und dabei den wiederholten Rectificationen überhoben zu seyn, hat Rogers [3]) folgende Vorschrift gegeben. Gleiche Theile zerriebenes zweifach chromsaures Kali und Alkohol von 0,842 specif. Gewicht werden in eine hinreichend geräumige Retorte, die mit Tubulus und Trichterrohr versehen ist, eingetragen und $1^1/_3$ Theil des angewandten Salzes an

[1]) Archiv der Pharmacie Bd. 50. S. 298. u. Bd. 56. S. 163.
[2]) Poggendorff's Annalen. Bd. 62. S. 90.
[3]) Journ. für prakt. Chem. Bd. 40. S. 248.

Digitized by Google

Schwefelsäure in kleinen Portionen hinzugefügt. Die dabei entstehende Wärme ist hinreichend, um den gröfsten Theil des gebildeten Aldehyds zu verflüchtigen, der in einer gut abgekühlten, mit einem Gasleitungsrohre versehenen Vorlage condensirt wird. Durch langsam gesteigerte Wärme wird das Aldehyd endlich völlig übergetrieben und das Destillat, welches nur sehr wenig Essigsäure und andere fremde Beimengungen enthält, mit einem gleichen Volum Aether vermischt und Ammoniakgas bis zur Sättigung hineingeleitet. Aus dem erhaltenen Aldehyd-Ammoniak wird dann das Aldehyd auf bekannte Weise abgeschieden.

Es sind in neuerer Zeit mehrere andere Körper bekannt geworden, aus denen durch Einwirkung oxydirender Materien Aldehyd erhalten werden kann; dahin gehören Albumin, Casein, Fibrin, Milchzucker und vor allem Milchsäure. Diese letztere liefert bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure eine so reichliche Menge dieses Körpers, dass sie gewiss mit Vortheil zur Bereitung desselben angewandt werden kann. Auch bei der trocknen Destillation von milchsaurem Kupferoxyd, beim Durchleiten von Hanföl durch ein schwach glühendes Rohr und bei der Destillation des Holzes wird neben anderen Producten Aldehyd erhalten.

Das Aldehyd verwandelt sich beim Aufbewahren in verschlossenen Gefäfsen in zwei krystallinische, mit demselben gleich zusammengesetzte Verbindungen [1]), in Metaldehyd und Elaldehyd, die aber, nach Fehling's Beobachtung, oft ganz wieder verschwinden, wenn sie längere Zeit mit dem Aldehyd, in welchem sie sich gebildet haben, in Berührung bleiben.

Das Metaldehyd bildet durchsichtige vierseitige Prismen von schwachem Geruch, die sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösen und bei 120°, ohne vorher zu schmelzen, sublimiren. Werden die Krystalle an der Luft erhitzt, so verdichten sich die Dämpfe zu zarten, schneeweifsen, dem Allophansäureäther ähnlichen Flocken.

Das Elaldehyd scheidet sich bei hinreichender Abkühlung in langen, durchsichtigen, eisartigen Stücken ab, die dem Pfeffermünz-Stearopten ähnlich sind. Er schmilzt bei + 2°, erstarrt wieder bei 0° und kann bei 94° unverändert destillirt werden. Der Geschmack ist etwas brennend, der Geruch dem Aldehyd ähnlich, greift aber die Respirationsorgane weniger an. Es löst sich in Wasser, Weingeist und Aether, verbindet sich nicht mit Ammoniak und wird durch erwärmte Kalilauge nicht zerstört. Concentrirte Schwefelsäure wirkt vorzüglich in der Wärme zersetzend darauf ein. Fehling fand die Dampfdichte dreimal so grofs als die des Aldehyds = 4,5157; es scheinen sich demnach 3 At. Aldehyd in 1 At. Elaldehyd = $C_{12}H_{12}O_6$ verwandelt zu haben.

Eine dritte, mit dem Aldehyd isomere Verbindung entsteht durch Einwirkung von Säuren auf Aldehyd. Sie ist von Weidenbusch [2]) entdeckt worden. Wird reines Aldehyd, welches mit seinem halben Volumen Wasser vermischt ist, mit einer Spur Schwefelsäure oder Salpetersäure zusammengebracht, so scheidet sich nach kurzer Zeit, hauptsächlich wenn das Gefäfs unter 0° abgekühlt wird, Metaldehyd in feinen nadelförmigen Krystallen ab, die darüber stehende Flüssigkeit verliert ihren Aldehydgeruch und ist nicht mehr mit Wasser mischbar. Sie wird durch Waschen mit Wasser und fractionirte Destillation gereinigt. Der gröfste Theil

[1]) Annal. d. Pharm. XIV, 141. XXVII, 319.
[2]) Annal. d. Chemie u. Pharm. LXVI, 155.

Digitized by Google

geht bei 125° über und bildet ein dünnflüssiges wasserhelles Liquidum von eigenthümlich aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. Diese Modification hat in Dampfform dasselbe specif. Gewicht wie Elaldehyd, sie unterscheidet sich davon aber wesentlich durch den höheren Siedepunkt und durch ihr Verhalten zu Wasser, worin sie nur wenig löslich ist. Bleibt sie dagegen längere Zeit mit Wasser in Berührung, so verschwindet sie allmälig und bildet damit eine stark sauer reagirende Lösung, aus der bisweilen Krystalle anschiefsen. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich.

Eigenthümlich ist das Verhalten dieser Verbindung zu Säuren bei Siedhitze. Dieselbe Säure, welche das Aldehyd in der Kälte in diese Modification verwandelt, verwandelt diese wiederum in höherer Temperatur in gewöhnlichen Aldehyd, und zwar ist zu dieser Umwandlung schon eine Spur von Schwefelsäure oder Salpetersäure hinreichend. Es wird dadurch ein neues, sehr merkwürdiges Beispiel von katalytischer Kraft geliefert.

Verwandlungen des Aldehyds: 1) Durch Alkalien. Wird Aldehyddampf über ein erhitztes Gemenge von Kali und Kalk geleitet, so bräunt es sich anfangs, wird aber später unter Entwickelung von Wasserstoffgas wieder farblos. Nach Dumas und Stass bildet sich dabei essigsaures Kali und keine Spur von einem ameisensauren Salz. — Beim Kochen einer wässrigen Lösung von Aldehyd mit Kali entsteht bekanntlich Aldehydharz, dem ein flüchtiger, stechend riechender, ölförmiger Körper beigemengt ist; Weidenbusch hat auch die Säuren untersucht, die sich bei dieser Reaction mit dem Kali verbinden, er fand Essigsäure und Ameisensäure, glaubt jedoch, dass auch acetylige Säure dabei gebildet werde.

2) Durch Schwefelwasserstoff. Wird in eine wässrige Lösung von Aldehyd Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung geleitet, so scheidet sich ein schwerer, ölförmiger Körper ab, der auf Zusatz von einem Tropfen conc. Schwefelsäure oder Salzsäure unter Schwefelwasserstoff-Entwickelung in eine compacte krystallinische Masse übergeht. Dieser krystallinische Körper wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether in blendend weifsen, glänzenden Nadeln erhalten. Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}S_6 = 3(C_4H_4S_2)$. Er steht also in demselben Verhältnisse zum Aldehyd, wie das Mercaptan zum Alkohol, und ist deshalb von Weidenbusch[1]) Acetylmercaptan genannt worden, obwohl er sich gegen Quecksilberoxyd ganz indifferent verhält. Das Acetylmercaptan hat einen unangenehmen, knoblauchartigen Geruch, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, und reagirt vollkommen neutral. Es sublimirt schon bei 45°. Durch Ammoniak und Kali wird es nicht verändert, Chlorgas verwandelt die Krystalle in ein ölförmiges Liquidum von aufserordentlich widrigem Geruch, conc. Salpetersäure zersetzt sie unter Aufbrausen. Beim Vermischen der weingeistigen Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht ein dicker, weifser Niederschlag, der sich bei Siedhitze unter Abscheidung von etwas Schwefelsilber auflöfst und beim Erkalten in weifsen, perlmutterglänzenden Blättchen wieder anschiefst. Diese Blättchen sind eine Verbindung von Acetylmercaptan mit salpetersaurem Silberoxyd $= 2\,(AgO.NO_5) + C_{12}H_{12}S_6$, sie färben sich am Lichte schnell

[1]) Annal. d. Chemie u. Pharm. LXVI, 158.

Digitized by Google

dunkel und werden durch Alkalien unter Abscheidung von Acetylmercaptan zersetzt.

Der ölförmige Körper, der sich beim Sättigen der Aldehydlösung mit Schwefelwasserstoff ausscheidet, ist eine Verbindung von Acetylmercaptan mit Schwefelwasserstoff $= C_{12}H_{12}S_6 + HS$. Er bildet, im luftleeren Raume getrocknet, ein dickflüssiges, wasserhelles Liquidum von sehr unangehmenem Knoblauchgeruch, das sich nur wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen auflöst. Specif. Gew. 1,134. Bei 180° fängt es an zu sieden, der Siedepunkt steigt aber, unter Bräunung des Oels, fortwährend und es bleibt eine braune, schmierige Masse zurück, aus der sich beim Erkalten Acetylmercaptan in Krystallen ausscheidet.

Wird die ölförmige Verbindung mit Ammoniak vermischt, so verliert sie, unter Aufnahme von Ammoniak, einen Theil ihres Schwefels ($C_{12}H_{13}S_7 + 4NH_3 = C_{12}H_{13}NS_4 + 3NH_4S$) und verwandelt sich in Thialdin, eine von Liebig und Wöhler entdeckte organische Base, die sie durch Zersetzung von Aldehyd - Ammoniak mit Schwefelwasserstoff erhalten haben (s. Thialdin). Eine selenhaltige Base, das Selenaldin, stellten dieselben Chemiker durch Behandlung von Aldehyd - Ammoniak mit Selenwasserstoff dar.

3) Durch Schwefelkohlenstoff. Beim Vermischen einer weingeistigen Lösung von Aldehyd - Ammoniak mit Schwefelkohlenstoff vereinigen sich beide unter Austritt von 2 At. Wasser zu Carbothialdin $= C_3H_3NS_2$, welches sich nach kurzer Zeit in weifsen, glänzenden Krystallen ausscheidet. Das Carbothialdin ist von Liebig und Redtenbacher entdeckt worden, es ist eine sehr schwache organische Base, die schon durch Einwirkung von überschüssiger Säure in Ammoniak, Aldehyd und Schwefelkohlenstoff zerfällt.

4) Durch Cyansäure. Wird Cyansäuredampf in wasserfreies Aldehyd geleitet, so bildet sich unter Erwärmung und Kohlensäure - Entwicklung Trigensäure $= HO.C_8H_6N_3O_3$. (W. u. L.). Zu ihrer Bildung zersetzen sich 3 Aeq. wasserhaltige Cyansäure in 2 Aeq. wasserfreie Cyansäure, 2 Aeq. Kohlensäure und 1 Aeq. Ammoniak; das letztere tritt mit dem Aldehyd zu Aldehyd - Ammoniak zusammen, mit dem sich die beiden Aeq. Cyansäure zu Trigensäure vereinigen.

Saures schwefligsaures Aldehyd - Ammoniak entsteht, nach Redtenbacher[1]), wenn in eine Lösung von Aldehyd - Ammoniak in Alkohol schwefligsaures Gas geleitet wird. Das Gas wird unter Wärmeentwickelung in reichlicher Menge absorbirt, und bei guter Abkühlung scheidet sich die Verbindung, sobald die Flüssigkeit sauer zu reagiren anfängt, in kleinen, weifsen Prismen, oder bei nicht hinreichender Abkühlung in undeutlichen Krystallen ab. Sie haben dieselbe Zusammensetzung wie das Taurin: $C_4H_7NO_2 + 2SO_2 = C_4H_7NS_2O_6$; die Eigenschaften beider Körper sind aber durchaus verschieden. Das saure schwefligsaure Aldehyd - Ammoniak löst sich in Wasser und Weingeist, in geringer Menge auch in absoluten Alkohol. Die Lösungen reagiren sauer und schmecken nach schwefliger Säure und Aldehyd - Ammoniak. Beim Verdunsten derselben, selbst im luftleeren Raume, werden nur selten Krystalle erhalten, gewöhnlich bleibt eine zähe, gummiartige Masse zurück. Werden

[1]) Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. LXV. S. 40.



Digitized by Google

die Krystalle der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so erleiden sie auch im trocknen Zustande eine langsame Veränderung, bei 100° werden sie bräunlich und verlieren bedeutend an Gewicht, noch höher erhitzt, werden sie braun, zuletzt schwarz, schwellen unter Entwickelung eines, verbrennenden Taurin ähnlichen Geruches auf und hinterlassen eine schwammige Kohle. In einem an beiden Enden zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt, scheinen sich die Krystalle bei 100° wenig zu verändern, werden aber bei 120—140° unter Entwickelung von schwefliger Säure gelblich. Säuren entwickeln aus dem Salze schweflige Säure und Aldehyd. Mit Kali entsteht dieselbe Reaction, als wenn Aldehyd oder Aldehyd-Ammoniak mit Kali behandelt wird. *Str.*

Aldehydchlorid s. Chloraldehyd Bd. II. S. 187. u. Aethylchlorür (Supplement).

Aldehydenbromür s. Bromacetyl Bd. I. S. 961. u. Kohlenwasserstoff.

Alizarin. Nach einer Untersuchung von Schunk [1]), welche sich zugleich auch auf die übrigen im Krapp (s. d. Art.) enthaltenen Stoffe erstreckt, ist dieser Körper nicht, wie es nach den früheren Versuchen als möglich erschien, ein Zersetzungsproduct aus anderen Krappbestandtheilen, sondern er ist als solcher im Krapp enthalten, und bildet den beim Färben hauptsächlich wirkenden Bestandtheil desselben. Er kann, nach Schunk, auf folgende Art aus dem Krapp ausgezogen und im reinen Zustande dargestellt werden. Der gemahlene Krapp wird mit einer gröfseren Menge Wasser durch mehrstündiges Kochen ausgezogen und die Flüssigkeit durch ein Tuch geseiht. Sie hat eine dunkelbraune Farbe. Man vermischt sie mit einer gewissen Menge Salzsäure oder Schwefelsäure, wodurch ein dunkelbrauner Niederschlag entsteht, während die Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe annimmt. Dieser Niederschlag, dessen Menge verhältnissmäfsig gering ist, der aber gleichwohl allen in der Lösung enthaltenen Farbstoff in sich aufgenommen hat, wird durch Decantiren und Filtriren von der Flüssigkeit geschieden und mit kaltem Wasser gewaschen, bis die freie Säure entfernt ist. Man bringt ihn hierauf noch feucht mit Alkohol zusammen und kocht ihn wiederholt mit demselben aus, so lange der Alkohol noch merklich gefärbt wird. Dabei bleibt ein hauptsächlich aus Pectinsäure und einer braunen Absatzmaterie bestehendes Gemenge als bräunlich purpurfarbene flockige Masse ungelöst. Der Weingeist hat dagegen neben Alizarin noch verschiedene andere von Schunk unterschiedene Stoffe, nämlich Rubiacin, Rubian und zwei Harze aus dem Niederschlag aufgelöst und dadurch eine dunkel gelbbraune Farbe angenommen. Diese Lösung wird hierauf mit frisch gefälltem Thonerdehydrat zusammengebracht und damit gekocht; die aufgelösten Stoffe verbinden sich dabei mit der Thonerde und werden unlöslich niedergeschlagen, wodurch die Thonerde eine rothe Farbe annimmt. Das Kochen wird, nöthigenfalls mit wiederholtem Zusatz von Thonerde, fortgesetzt, bis die Flüssigkeit beinahe vollständig entfärbt ist. Die unlösliche Thonerdeverbindung wird dann abfiltrirt, mit etwas Alkohol gewaschen, und hierauf mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali gekocht. Die

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. LXVI. S. 175.

Digitized by Google

Verbindungen der Thonerde mit Rubiacin, Rubian und den Harzen werden dadurch zersetzt, und diese Stoffe mit tiefrother Farbe von dem Alkali aufgelöst; die Alizarin-Thonerde wird dagegen nicht zersetzt, sondern bleibt im Gemenge mit überschüssiger Thonerde als tief braunrothe Masse ungelöst. Man wiederholt das Kochen mit neuen Antheilen von kohlensaurem Kali, bis die Flüssigkeit nur noch eine schwach purpurne Färbung annimmt. Die Alizarin-Thonerde wird hierauf abfiltrirt und gewaschen und dann mit kochender Salzsäure behandelt; diese zersetzt die Verbindung und löst die Thonerde auf, während das Alizarin als hellrothes, etwas krystallinisches Pulver ungelöst bleibt. Man wäscht dasselbe mit Wasser, bis die freie Säure entfernt ist, und löst es dann in kochendem Alkohol auf, aus welchem es sich, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, beim Stehenlassen allmälig in Krystallen ausscheidet, von denen durch Verdunsten noch mehr erhalten wird. Scheidet sich dabei zugleich ein braunes Pulver ab, welches dann von einem der Harze herrührt, so lässt sich dasselbe leicht durch Abschlämmen von den Krystallen absondern. Sollte sich statt ausgebildeter Krystalle blofs eine krystallinische Masse bilden, so ist dies Alizarin noch nicht rein, und muss dann einer neuen Krystallisation unterworfen werden.

Der mit Wasser ausgekochte Krapp enthält, nach Schunk, noch eine gewisse Menge Alizarin, aber in unlöslicher Verbindung mit Kalkerde und Talkerde. Man kann diesen Antheil ausziehen, indem man die Wurzel, um diese Verbindungen zu zersetzen, mit Salzsäure behandelt und dann mit schwacher Kalilauge auskocht. Aus dem alkalischen Auszug lässt sich dann durch Säure ein Niederschlag fällen, aus welchem durch Alkohol das Alizarin ausgezogen werden kann.

Das Alizarin bildet, so wie es aus der Auflösung in Alkohol sich ausscheidet, prismatische Krystalle von rothgelber oder bräunlich gelber Farbe und starkem Glanz. Es enthält in diesem Zustande 18,3 Proc. Wasser, welches bei $100^0$ entweicht, wobei die Krystalle, ohne ihre Form zu verlieren, undurchsichtig und dunkelroth werden. Beim Erhitzen in einer Glasröhre schmilzt es, und verwandelt sich darauf, wenn die Temperatur auf $215^0$ gestiegen ist, in einen gelben Dampf, welcher sich in den kälteren Theilen zu orangefarbenen, durchsichtigen und glänzenden Krystallen verdichtet. Diese Krystalle besitzen eine hellere Farbe wie das nicht sublimirte Alizarin, haben aber, nach Schunk, dieselbe Zusammensetzung wie dieses. War das Alizarin nicht rein, so sind sie mit öligen Tropfen vermischt, und auch bei Anwendung von reinem Alizarin wird bei der Sublimation stets ein Theil desselben zersetzt und lässt einen kohligen Rückstand. Am besten gelingt die Sublimation in einem Platintiegel mit aufgelegtem schalenförmigen Deckel, in welchen Wasser gegossen wurde, oder in einer eisernen, mit Fliefspapier überspannten, und mit einem aufgesetzten Papierhut versehenen Schale. Von kochendem Wasser wird das Alizarin in geringer Menge aufgelöst. Die Lösung hat eine gelbe Farbe, die aber durch die geringste Menge von Kalk oder Alkali rosenroth wird, und setzt beim Erkalten einen Theil des Aufgelösten als gelben flockigen, aus kleinen Krystallen bestehenden Niederschlag wieder ab. Von siedendem Alkohol wird das Alizarin mit gelber Farbe aufgelöst, und scheidet sich erst nach einiger Zeit oder beim freiwilligen Verdunsten in Krystallen wieder daraus ab. Durch Wasser wird es aus dieser Lösung in kleinen Krystallen, durch Zusatz einer kleinen Menge von irgend einer Säure in gelben Flocken gefällt. In Aether ist es



Digitized by Google

ebenfalls mit gelber Farbe löslich. Durch Salzsäure verändert es sich nicht. In concentrirter Schwefelsäure ist es mit dunkelgelbbrauner Farbe löslich, und wird durch Wasser als flockiger tief orangefarbener Niederschlag wieder daraus gefällt. Von verdünnter Salpetersäure wird es unter Entwickelung rother Dämpfe aufgelöst, wobei, wenn es noch Harz enthält, dieses ungelöst bleibt; die Lösung enthält eine neu gebildete Säure, die Alizarinsäure (s. d. Art.), welche auch durch Behandlung des Alizarins mit Eisenoxydsalzen erzeugt wird. Durch Behandlung mit Chlor bei Gegenwart von Wasser erlangt es eine gelbe Farbe und die Eigenschaft, mit Alkalien eine nur wenig gefärbte Lösung zu geben und beim Erhitzen ein farbloses Sublimat zu bilden.

In reinen und kohlensauren Alkalien ist das Alizarin mit prächtiger Purpurfarbe auflöslich. Durch Zusatz einer Säure wird es aus einer solchen Lösung in tief orangefarbenen Flocken wieder ausgeschieden. Die Lösung in Kali lässt nach dem Verdunsten eine dunkel purpurfarbene, anscheinend amorphe Masse, die Lösung in Ammoniak eine dunkelbraune Kruste zurück, die kein Ammoniak mehr enthält. Mit Chlorbaryum und Chlorcalcium giebt die ammoniakalische Lösung Niederschläge von prächtiger Purpurfarbe, die nach dem Trocknen dunkelbraun, fast schwarz sind, und durch Reiben mit einem harten Körper einen gelben metallähnlichen Glanz annehmen. Die Verwandtschaft des Alizarins zu Kalk und Baryt ist so grofs, dass es durch Kalk- und Barytwasser aus seiner Lösung in Kali vollständig gefällt wird. Wird Alizarin mit Alaunlösung zum Sieden erhitzt, so bildet sich eine rothschillernde Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten Alizarin ausscheidet. Durch Thonerdehydrat wird das Alizarin aus seiner Lösung in Weingeist sowohl wie in Kali vollständig als rothe unlösliche Verbindung gefällt. Die Salze von Talkerde, Eisenoxydul und -oxyd, Kupferoxyd und Silberoxyd bringen mit der Ammoniaklösung des Alizarins purpurfarbene oder bläuliche Niederschläge hervor. Mit Bleizucker giebt auch die weingeistige Alizarinlösung einen purpurfarbenen Niederschlag.

Die Zusammensetzung des krystallisirten Alizarins entspricht, nach Schunk, der Formel: $C_{14}H_5O_4 + 3\,HO$, die 3 At. Wasser werden daraus durch Erwärmen bis 100° ausgetrieben. Die Kalk- und Barytverbindung, durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Chlorcalcium und Chlorbaryum dargestellt, haben nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung: $C_{14}H_5O_4 . CaO$ und $C_{14}H_5O_4 . BaO$. Die Verbindung mit Bleioxyd, durch Fällen der Lösung in Weingeist mit Bleizucker bereitet, ist dagegen nach der Formel: $C_{14}H_4O_3 . PbO$ zusammengesetzt. Das bei 100° getrocknete Alizarin enthält hiernach vielleicht noch 1 At. Wasser, welches bei der Verbindung mit Bleioxyd austritt, von der Kalk- und Barytverbindung dagegen zurückgehalten wird.

Nach Higgin [1]) ist das aus dem Krapp zu gewinnende Alizarin nicht seiner ganzen Menge nach ursprünglich in dem Krapp enthalten, und im frischen Zustande enthält derselbe vielleicht gar kein Alizarin. Dasselbe bildet sich, nach ihm, vielmehr erst bei der Aufbewahrung aus einem anderen Bestandtheil des Krapps, dem Xanthin, welches ein gelber Farbstoff ist. Dieser verwandelt sich nämlich durch eine Art von Gährung, unter dem Einfluss eines in dem Krapp enthaltenen, nach Art eines Ferments wirkenden Körpers, erst in einen orangefarbenen Farbstoff, das

[1]) Journal für prakt. Chemie Bd. XLVI. S. 1.

Digitized by Google

Rubiacin, und dann in Alizarin. Die Versuche von Higgin, welche eine solche Umwandlung allerdings sehr wahrscheinlich machen, und verschiedene bei der Krappfärberei gemachte Erfahrungen zu erklären geeignet sind, werden im Zusammenhang mit den übrigen über die Krappbestandtheile ausgeführten Untersuchungen im Art. Krapp angeführt. Higgin giebt aufserdem noch eine Methode zur Reindarstellung des Alizarins an, die vielleicht vor der Schunk'schen Methode den Vorzug verdient. Der in der wässrigen Auskochung des Krapps durch Säure hervorgebrachte Niederschlag wird, nach ihm, mit dem gleichen Gewicht Kreide gemischt und die Mischung wiederholt mit Wasser gekocht und filtrirt, bis das Filtrat, welches anfangs dunkel gefärbt war, nur noch schwach roth ist. Das Alizarin bleibt dabei in Verbindung mit Kalk ungelöst auf dem Filter. Man digerirt darauf den Inhalt desselben mit verdünnter Salzsäure, wodurch das Alizarin abgeschieden wird, welches man dann aus Alkohol krystallisiren lässt. *Schn.*

**Alizarinsäure.** Zersetzungsproduct des Alizarins durch oxydirend wirkende Agentien. Entdeckt von Schunk. Empirische Formel der krystallisirten Säure: $C_{14}H_5O_7$; Formel des Bleisalzes: $C_{14}H_4O_6 . 2PbO$; Formel des Barytsalzes: $C_{14}H_4O_6 . 2BaOHO$(?) (Schunk.).

Die Alizarinsäure entsteht aus dem Alizarin durch Behandlung mit Salpetersäure, oder indem dasselbe mit einer Lösung von Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd gekocht wird. Nach Schunk verwandelt sich hierbei 1 At. Alizarin ($C_{14}H_5O_4$) ganz einfach durch Aufnahme von 3 At. Sauerstoff in 1 At. krystallisirte Alizarinsäure. Zur Darstellung der Alizarinsäure bedarf man nicht des reinen Alizarins, dieselbe lässt sich eben so gut aus dem Garancin gewinnen. Man erwärmt dasselbe in einer Retorte mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, so lange noch rothe Dämpfe sich entwickeln, und bis das Ungelöste eine gelbe Farbe angenommen hat. Die rothgelbe Flüssigkeit wird dann filtrirt, verdunstet und zum Krystallisiren hingestellt, wobei ein Gemenge von Oxalsäure und Alizarinsäure anschiefst. Man befreit dasselbe durch Waschen mit kaltem Wasser von der gelben Mutterlauge, löst es dann wieder in kochendem Wasser auf und vermischt diese Lösung mit Kalk, bis die saure Reaction verschwunden ist. Die dabei gebildete Lösung von alizarinsaurem Kalk wird von dem oxalsauren Kalk abfiltrirt, hierauf mit Salzsäure vermischt und dann abgedampft, worauf gelb gefärbte Alizarinsäure krystallisirt. Durch Waschen mit kaltem Wasser befreit man sie von der Chlorcalcium enthaltenden Mutterlauge, löst sie dann in heifsem Wasser wieder auf und behandelt diese Lösung mit thierischer Kohle, wodurch der gelb färbende Stoff gröfstentheils beseitigt wird. Die von der Kohle abfiltrirte Flüssigkeit giebt durch Abdampfen Alizarinsäure in grofsen Krystallen, welche, wenn sie noch nicht ganz farblos seyn sollten, durch nochmaliges Auflösen, Behandlung der Lösung mit Chlorgas und abermalige Krystallisation vollkommen rein erhalten werden können.

Die Alizarinsäure krystallisirt aus der wässrigen Lösung in grofsen, glatten, rhombischen Tafeln, die vollkommen farblos und durchsichtig sind. Sie wird von Wasser und von Weingeist leicht aufgelöst und die Lösung besitzt einen sauren Geschmack und saure Reaction. Beim Erhitzen schmilzt sie und verflüchtigt sich darauf ohne Rückstand. Die dabei gebildeten Dämpfe verdichten sich in den kälteren Theilen der Glasröhre zu ölartigen Tropfen, die später zu einer Masse von weifsen Nadeln erhärten. Bei An-

Digitized by Google

wendung einer mit Fliefspapier überspannten und mit einem aufgesetzten Papierhut versehenen Schale als Sublimirgefäfs, erhält man dieses Sublimat in langen, seideglänzenden Nadeln. Dasselbe ist nicht unveränderte Alizarinsäure, sondern ein neuer Körper, den Schunk Pyro-Alizarinsäure genannt hat (s. u.). Beim Erhitzen der Alizarinsäure mit Kalk entweicht als flüchtiges Product ein gelbes Oel, welches einen angenehmen, dem des Benzins ähnlichen Geruch besitzt, und nach einiger Zeit fest und krystallinisch wird. Auch die Salze der Alizarinsäure entwickeln beim Erhitzen diesen Geruch. — Von kaustischen und kohlensauren Alkalien wird die Alizarinsäure mit Leichtigkeit aufgelöst. Die Lösung in Kali hinterlässt nach dem Abdampfen eine zerfliefsliche Masse. Die Ammoniaklösung lässt beim Abdampfen ein saures Salz zurück, welches in platten Tafeln krystallisirt. Auch ihre Salze mit Kalk und Baryt sind löslich. Das Kalksalz bildet prismatische Krystalle von grofsem Glanz, das Barytsalz krystallisirt in seideglänzenden Nadeln. Das Silbersalz entsteht als weifser, flockiger Niederschlag durch Zersetzung des aufgelösten Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd; der Niederschlag, welcher nach einiger Zeit krystallinisch wird, ist in kochendem Wasser löslich und scheidet sich beim Erkalten in Krystallen wieder aus. Das Bleisalz wird durch Bleizucker aus der wässrigen Lösung der Säure als weifses Pulver gefällt.

Die Pyro-Alizarinsäure, welche auf vorstehend angegebene Weise aus der Alizarinsäure gebildet wird, hat, nach Schunk, die empirische Formel: $C_{28}H_7O_{11}$ und entsteht, nach ihm, aus 2 At. Alizarinsäure dadurch, dass beim Erhitzen die Bestandtheile von 3 At. Wasser aus derselben austreten. Sie ist in kochendem Wasser löslich und diese Lösung zeigt vollkommen dieselben Reactionen wie Alizarinsäure, wonach es wahrscheinlich ist, dass die Pyro-Alizarinsäure bei der Auflösung in Wasser die Elemente desselben wieder aufnimmt und dadurch wieder in Alizarinsäure übergeht. *Schn.*

* **Alkalimetrie.** Aufser den in Bd. I. S. 194 beschriebenen Methoden zur Ermittlung des Gehaltes an Alkali, vorzüglich in den Potasche und Soda genannten Handelsartikeln, haben Fresenius und Will[1]) eine auf ganz anderen Principien beruhende Prüfungsweise vorgeschlagen, welche zwar etwas umständlicher auszuführen ist, aber auch zu richtigen, den besten analytischen Versuchen an Genauigkeit gleichkommenden Resultaten führt.

Bei Prüfung der Potasche- und Sodasorten auf ihren Handelswerth kommt es in den meisten Fällen nur auf Bestimmung ihres Gehaltes an kohlensaurem und kaustischem Kali an. Auch die Descroizilles'sche Methode hat nur dies zum Zweck, und wird der Gehalt an schwefelsauren, sowie salzsauren Alkalien dabei nicht ermittelt; sie ist aber mit einem Fehler behaftet, welcher den Procentgehalt der Potasche und Soda an kohlensaurem Kali in allen den Fällen zum Nachtheil des Käufers bedeutend zu hoch erscheinen lässt, wenn die häufigen und oft sehr beträchtlichen Verunreinigungen von schwefligsauren, unterschwefligsauren, kieselsauren oder phosphorsauren Alkalien nur einigermafsen bedeutend dem Gewicht nach sind. Da diese Prüfungsweise auf der Ermittlung der Menge von Säure beruht, welche erforderlich ist, um das in einem

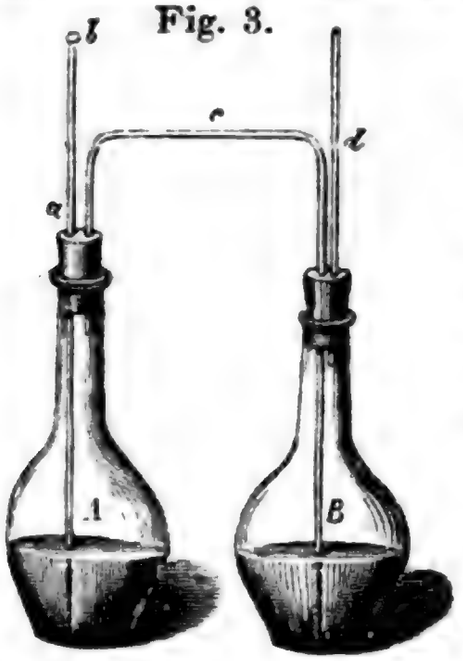
[1]) Annalen der Chemie Bd. 47. S. 87 ff.

Digitized by Google

bekannten Gewicht von Potasche oder Soda enthaltene Alkali mittelst Schwefelsäure zu neutralisiren, die schwefligsauren, kieselsauren etc. Salze aber dadurch eben so gut zerlegt werden, wie die kohlensauren, so werden dieselben auch als solche falscher Weise mit in Rechnung gezogen. Da aber jedes Aequivalent Alkali beim Glühen nur 1 Aeq. Kohlensäure zurückzuhalten vermag, so wird man den Gehalt an nutzbarem Alkali in einer Potaschen- oder Sodasorte mit der gröfsten Genauigkeit aus der darin nach dem Glühen enthaltenen Menge Kohlensäure bestimmen können, wenn man nur jederzeit sich versichert hat, dass kein freies kaustisches Alkali zugegen gewesen ist, oder wenn man, falls solches vorhanden war, es durch Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak vor dem Glühen an Kohlensäure gebunden hat.

Es war hiernach zuerst für einen bequemen Apparat zur genauen Kohlensäurebestimmung zu sorgen. Dazu wählen Fresenius und Will, wie beistehende Figur zeigt, zwei Kolben *A* und *B*. Ersterer fasst mindestens 4—6 Loth, letzterer 3—4 Loth Wasser. Sie werden mit doppelt durchbohrten, gut schliefsenden Korkstöpseln, welche die in der Figur sichtbaren Glasröhren tragen, verschlossen. Die Röhre *a* ist oben mit einem gut schliefsenden Pröpfchen von Wachs *b* versehen. In *A* giebt man die zu prüfende, abgewogene Substanz und gieſst es bis zu ein Dritttheil voll mit Wasser, *B* wird halb mit englischer Schwefelsäure angefüllt; die Stopfen werden fest eingedreht, der Apparat genau tarirt, und durch Saugen an der Röhre *d* etwas Luft aus *A* entfernt, wodurch eine kleine Menge der Schwefelsäure durch die Röhre *c* aus *B* in die Flüssigkeit von *A* tropft und sogleich Kohlensäure sich entwickelt, die durch die Röhre *c*, und die Schwefelsäure in *B* hindurchstreichend vollständig getrocknet entweicht. Hört die Gasentwickelung auf, oder lässt sie doch wenigstens beinahe ganz nach, so veranlasst man wieder ein Zurücksteigen der Schwefelsäure nach *A* wie anfangs, bis bei neuem Zufluss der Säure keine Gasentwickelung mehr bemerkbar ist, worauf man durch stärkeres Saugen das Zurückfliefsen einer beträchtlichen Menge Schwefelsäure und dadurch eine stärkere Erwärmung und vollständige Austreibung aller von der Flüssigkeit absorbirten Kohlensäure bewirkt. Man lüftet hierauf sogleich das Pröpfchen *b* und saugt bei *d* so lange Luft durch den Apparat, bis dieselbe gar nicht mehr nach Kohlensäure schmeckt. Der Apparat wird abgewischt, erkalten gelassen und gewogen. Der Gewichtsverlust giebt die Menge der in der Probe enthalten gewesenen Kohlensäure mit der gröfsten Genauigkeit an.

Fig. 3.




Um genau den Handelswerth der Potasche und Soda, also in den meisten Fällen lediglich die Menge der Salze, zu erkennen, welche durch gebrannten Kalk in kaustische Alkalien überführbar sind, muss man den Gehalt der Probe an Wasser und an kohlensaurem Alkali kennen. Die Sicherheit dieser Ermittlung ist, wie schon oben angeführt, bis zu einem gewissen Grade abhängig von der Gegenwart gewisser chemischer Verbindungen, welche gröfstentheils häufig als Verunreinigungen der zu prü-

Digitized by Google

fenden Substanzen zu betrachten sind. Hierhin gehören die schwefligsauren und unterschwefligsauren Alkalien, die Schwefelmetalle, die kaustischen Alkalien und die kohlensauren Erden.

1) Um sich zu überzeugen, ob letztere vorhanden sind oder nicht, übergiefst man eine Probe der Soda oder Potasche, nachdem man sie fein zerrieben hat, mit heifsem destillirten oder Regenwasser. Findet eine klare Lösung statt, oder bleiben nur wenige Flocken ungelöst, so können keine kohlensauren Erden vorhanden seyn, ist aber ein weifses Pulver ungelöst, welches nach hinreichendem Auswaschen beim Uebergiefsen mit Säuren braust, so ist die Gegenwart von kohlensaurem Kalk oder Magnesia unzweifelhaft. In diesem Fall wird die zur Kohlensäurebestimmung abgewogene Menge in heifsem Wasser gelöst und durch ein kleines Filtrum gegossen, welches man sorgfältig auswäscht. Sämmtliche Flüssigkeit wird in das Kölbchen *A* gegeben. Ist es zu viel geworden, so muss sie vorher genügend eingeengt werden.

2) Schwefligsaure und unterschwefligsaure Alkalien, welche jedoch nur in Soda, nie in Potasche sich finden, werden am leichtesten dadurch nachgewiesen, dass man etwa 2 Loth verdünnte Schwefelsäure durch Zusatz von chromsaurem Kali rothgelb färbt und dann mit der Soda versetzt, ohne jedoch die Säure vollständig abzustumpfen. Sind die genannten Salze oder Schwefelnatrium gleichzeitig vorhanden, so wird die Farbe ins Grüne übergehen. — Die alkalischen Schwefelmetalle lassen sich noch einfacher dadurch nachweisen, dass man eine Probe der Soda oder Potasche mit gewöhnlichem (anderthalb-) kohlensauren Ammoniak befeuchtet; es entwickelt sich sogleich Schwefelammonium, was an seinem Geruch und durch die Schwärzung von Papier, welches mit Bleizuckerlösung befeuchtet worden ist, leicht erkannt wird. Hat man eine oder die andere dieser Verunreinigungen entdeckt, so braucht man bei der Kohlensäurebestimmung nur eine Messerspitze voll neutralen chromsauren Kalis zuzusetzen, was die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs sowohl wie der schwefligen Säure im Momente ihres Freiwerdens unter Bildung von schwefelsaurem Chromoxyd, Wasser und Schwefel, welche sämmtlich in der Flüssigkeit bleiben, veranlasst.

3) Sollte nicht etwa schon der Geschmack und das Ansehen, wie dies bei manchen Sodaarten und häufig bei der amerikanischen Potasche der Fall ist, das Vorhandenseyn von kaustischem Alkali anzeigen, so prüft man 1 Th. der Substanz mit überschüssigem (etwa 3 Th.) Chlorbaryum, indem man diese zusammenreibt, mit heifsem Wasser übergiefst, die Flüssigkeit abfiltrirt und Curcuma oder schwach geröthetes Lackmuspapier hineintaucht. Findet alkalische Reaction statt, so ist ätzendes Alkali vorhanden. Zwar würde alkalisches Schwefelmetall die gleiche Erscheinung bewirken, dasselbe ist aber stets von ätzendem Alkali begleitet, und hat man seine Gegenwart nachgewiesen, so kann man mit Sicherheit auf das Vorhandenseyn jenes schliefsen.

Im Falle ätzende Alkalien vorhanden, zerreibt man die gewogene Probe zur Kohlensäurebestimmung mit 3—4 mal so viel Quarzsand, setzt $^1/_4$—$^1/_3$ des Gewichts der Probe an gepulvertem anderthalb-kohlensaurem Ammoniaksalz zu, spült die Reibschale, nachdem man das Pulvergemisch in eine kleine Schale gegeben, mit etwas Sand nach und tröpfelt so viel kaustisches Ammoniak auf die Masse, als sie einsaugen kann, und steigert alsdann die Hitze, bis alles Wasser und Ammoniak ausgetrieben sind. Die Masse lässt sich leicht mit einem Messer aus dem Schälchen lösen und in

Digitized by Google

den Kolben *A* bringen; das Schälchen wird mit etwas Wasser nachgespült. Der Sand verhütet das Spritzen beim Eintrocknen, so wie das feste Zusammenbacken und Anhängen an die Schale.

Bestimmt man in zwei gleichen Mengen der zu prüfenden Soda oder Potasche, in der einen, so wie sie ist, in der andern aber, nachdem sie auf angegebene Weise mit kohlensaurem Ammoniak behandelt wurde, den Kohlensäuregehalt, so lässt sich aus dem im zweiten Fall erhaltenen Ueberschuss leicht die Quantität des vorhandenen Aetzkalis, dem dies r entspricht, berechnen.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes der Probe wendet man ein aus Eisenblech geschlagenes Schälchen von etwa 2 Zoll Durchmesser, und 1 Zoll Höhe, mit einem lose schliefsenden Deckel versehen, an, welches man tarirt und dann, mit zehn Gramm der gepulverten Probe gefüllt, auf der Weingeistlampe bis zur Austreibung alles Wassers erhitzt, abkühlen lässt und wieder wiegt. Der in Decigrammen ausgedrückte Verlust giebt den Procentgehalt an Wasser an.

Von der so erhaltenen wasserfreien Probe werden 6,29 Grm. abgewogen, falls dieselbe Potasche ist, 4,84 Grm. von der Soda und in den Kolben *A* gegeben. In letzterem Falle giebt man, da hier Schwefelverbindungen selten fehlen, etwas neutrales chromsaures Kali oder eine mit etwas Ammoniak übersättigte Lösung von saurem chromsauren Kali hinzu und füllt jedenfalls den Kolben bis zu $^1/_3$ mit Wasser, worauf der Versuch, wie oben beschrieben, vollendet wird. Die Zahl der Centigramme, welche nach vollendeter Operation zu dem Apparat hinzugelegt werden müssen, um das Gleichgewicht wieder herzustellen, die also die Menge der entwichenen Kohlensäure angeben, durch 2 dividirt, drücken unmittelbar den Procentgehalt der Probe an wasserfreiem kohlensauren Kali oder Natron aus. Wenn z. B. aus 6,29 Grm. einer Potaschenprobe oder aus 4,84 Grm. einer Sodaprobe 1,60 Grm. Kohlensäure bei dem Versuch ausgetrieben worden wären, so würde dies zeigen, dass in der ersten Probe 80 Procent reines wasserfreies Kali, in der zweiten 80 Procent reines wasserfreies Natron enthalten waren.

Alle bis hierhin beschriebenen Methoden leiden an dem Fehler, dass, wenn Gemenge von Potasche und Soda untersucht werden, man beide gleichzeitig bestimmt und nicht unterscheidet. Es sind verschiedene Prüfungsmethoden der Potasche auf einen Sodagehalt vorgeschlagen worden, sie sind jedoch sämmtlich wenig genau und man muss, falls man auf einigermafsen genaue Resultate Anspruch macht, zu den gewöhnlichen analytischen Methoden seine Zuflucht nehmen.

Aufser dem von Gay-Lussac erdachten Verfahren, welches unter dem Artikel: „Analyse, thermometrische“ Bd. I. S. 400 näher beschrieben ist, haben noch Henry, Anthon, Pesier und Pagenstecher verschiedene Prüfungsweisen vorgeschlagen, die wenigstens dem Principe nach Erwähnung verdienen.

Henry verwandelt die kohlensauren Alkalien in essigsaure, löst dieselben in starkem Alkohol und fällt durch Zusatz einer filtrirten Lösung von überchlorsaurem Natron in Alkohol das vorhandene Kali als überchlorsaures Kali. Die Menge der verbrauchten Lösung von bekanntem Gehalt an überchlorsaurem Natron giebt die Menge des in der Probe vorhanden gewesenen kohlensauren Kalis an. Hat man nun vorher eine gewöhnliche alkalische Probe gemacht und zeigte diese einen gröfseren Alkaligehalt an, so muss der Mehrbetrag kohlensaures Natron gewesen

Digitized by Google

seyn. Henry hat auch versucht, den Kaligehalt dadurch zu bestimmen, dass er den sich bildenden Niederschlag von überchlorsaurem Kali in einer graduirten Röhre sich absetzen lässt und die Grade abliest, welche jener nach einigem Schütteln und Stehenlassen einnimmt. Anthon löst die zu prüfende Potasche in einer gesättigten Lösung von Weinstein, dem noch die dreifache Menge Weinsteinsäure zugesetzt wird, erhitzt bis zur völligen Lösung des gebildeten Weinsteins, kühlt dann rasch ab und misst in einer graduirten Röhre das Volumen, welches der in feinem Pulver auskrystallisirte Weinstein einnimmt. Auch in diesem Falle ist natürlich eine vorläufige gewöhnliche alkalimetrische Prüfung erforderlich.

Pesier und Pagenstecher benutzen die Löslichkeit des schwefelsauren Natrons in einer gesättigten schwefelsauren Kalilösung zur Ermittlung des Natrongehaltes der zu prüfenden Potasche. Sie verwandeln zu dem Endzweck durch Uebersättigen mit Schwefelsäure, Abdampfen und Glühen eine gewogene Menge Potasche in schwefelsaures Salz. Ersterer bereitet dann unter Zusatz von reinem schwefelsauren Kali eine gesättigte Lösung von bestimmtem Volumen und findet durch Prüfung mit einem empfindlichen Aräometer aus dem vermehrten specifischen Gewicht im Vergleich zu dem einer reinen schwefelsauren Kalilösung den Gehalt an schwefelsaurem Natron. Pagenstecher wäscht das Gemenge der erhaltenen schwefelsauren Salze mit gesättigter Lösung von reinem schwefelsauren Kali aus, die nur das schwefelsaure Natron löst, alles schwefelsaure Kali aber zurücklässt; er bringt den Rückstand auf ein Filtrum, wäscht ihn mit gesättigter schwefelsaurer Kalilösung aus, wiegt das feuchte Filtrum und trocknet es dann vollständig, der Verlust ist Wasser; da man die Löslichkeit des schwefelsauren Kalis kennt, so weifs man auch, wie viel schwefelsaures Kali dadurch zu dem ungelöst gebliebenen hinzu gebracht ist, wie viel man folglich abziehen muss, um zu erfahren, wie viel schwefelsaures Kali in dem Gemisch der schwefelsauren Alkalien enthalten war. Diese Methoden leiden sämmtlich an dem grofsen Uebelstande, dass die Chloralkalimetalle dabei mit als kohlensaures Alkali in Rechnung kommen und sind schon aus diesem Grunde nicht viel werth, überdies sind sie kaum bequemer, als die üblichen analytischen Methoden, jedenfalls nicht leichter auszuführen. *V.*

Alkaloimetrie sind die Versuche genannt worden, die Menge des einen oder anderen Pflanzenalkaloides in einer Substanz und der daraus zu erhaltenden alkoholischen oder ätherischen Lösung auf eine den alkalimetrischen Proben ähnliche Weise zu ermitteln. Schlösinger z. B. bestimmt die Menge des in verschiedenen Tabakssorten enthaltenen Nikotins, indem er dieselben mit ammoniakhaltigem Aether auszieht, die Lösung aufkocht, um das freie Ammoniak zu entfernen und dann mit einer abgemessenen Menge Säure von bekanntem Gehalt nach der Gay-Lussac'schen Alkalimeterprobe prüft.

Henry schlägt die Anwendung von Gerbstofflösung, namentlich zur Prüfung der Chinarinden auf ihren Gehalt an Alkaloiden vor. Man zieht zu dem Ende die Rinde mit kochendem starken Alkohol, dem man etwa $^1/_{200}$ Schwefelsäure zugesetzt hat, vollständig aus. Die erhaltene rothe Lösung wird durch Digestion mit überschüssigem Bleioxydhydrat entfärbt, mit etwas oxalsaurem Ammoniak zur Fällung des aufgelösten Kalkes und Bleies versetzt, der Alkohol abgedampft, der Rückstand mit schwach angesäuertem Wasser aufgelöst, wobei eine harzige Materie zurückbleibt, und

Digitized by Google

dann so lange eine titrirte Lösung von Gerbsäure zugesetzt, als ein Niederschlag entsteht. Man löst 1 Th. reinen Gerbstoff in 19 Th. Wasser. 1 Th. Chinin bedarf aber zu seiner vollständigen Fällung 2,5 Th. reinen Gerbstoff, 1 Th. Cinchonin dagegen 2,7 Th., oder 1 Th. Gerbstoff fällt 0,4 Th. Chinin und 0,37 Th. Cinchonin. Jede 100theilige Glasröhre kann hiernach als Procent-Alkaloimeter benutzt werden. Die Gerbstofflösung darf aber nicht lange vorräthig gehalten werden. *V.*

## Alkannaroth s. Anchusasäure.

## Alkargen s. Kakodylsäure.

## Alkarsin s. Kakodyloxyd.

**Alkohole.** Mit diesem Namen pflegt man eine Reihe analoger Verbindungen zu bezeichnen, welche nach Art des gewöhnlichen Alkohols, des Aethyloxydhydrats, als die Hydrate der Oxyde gewisser organischer Radikale zu betrachten sind, und dadurch, dass sie in ihren generellen Charakteren eine gewisse Uebereinstimmung zeigen, eine bestimmte Körperclasse ausmachen. Die Alkohole kommen hauptsächlich darin überein, dass sie sich mit Schwefelsäure zu eigenthümlichen der Aetherschwefelsäure $C_4H_5O.SO_3 + HO.SO_3$ correspondirenden Säuren vereinigen, welche durch Austausch des basischen Wasseratoms durch andere Basen neutrale Salze liefern, und dass sie unter dem oxydirenden Einfluss des Sauerstoffs oder durch Erhitzen mit Kalikalk in ganz bestimmte, jedem Alkohol zugehörende Säuren verwandelt werden, deren Hydrate sich von ihrem Alkohol durch den Mindergehalt von 2 Aeq. Wasserstoff und den Mehrgehalt von 2 Aeq. Sauerstoff unterscheiden.

Von der wahrscheinlich grofsen Zahl der Alkohole sind bis jetzt erst folgende bekannt: Methyloxydhydrat (Holzgeist), Aethyloxydhydrat (Alkohol), Amyloxydhydrat (Fuselöl), Cetyloxydhydrat (Aethal) und das Cerotyloxydhydrat (Cerotin). Die durch Oxydation jener Alkohole entstehenden Säuren, nämlich die Ameisensäure, Essigsäure, Valeriansäure, Aethalsäure und Cerotinsäure sind sämmtlich Glieder der durch die allgemeine Formel $(C_2H_2)nO_4$ ausdrückbaren Reihe der fetten Säuren; die verwandtschaftlichen Beziehungen aller Glieder jener Reihe berechtigen zu der Vermuthung, dass auch jede der übrigen Säuren ihren Alkohol besitzt. Der noch unbekannte Alkohol der Buttersäure: $HO.(C_6H_7)\widehat{}C_2O_3$ würde nach der Formel $C_8H_9O.HO$ zusammengesetzt seyn u. s. f.

Es ist bis jetzt nicht gelungen, irgend eine der Säuren in ihren Alkohol zurückzuführen, offenbar weil die Oxydation der Alkohole eine Spaltung und Umlagerung der Elemente ihrer Radikale hervorbringt, und dadurch neue gepaarte Radikale entstehen, welche mit jenen nur insofern noch eine Aehnlichkeit haben, als ihre Paarlinge um je 1 Aeq. $C_2H_2$ ärmer sind. Ob die, anderen Reihen angehörenden Säuren, welche den fetten Säuren nahe verwandt sind, wie die Benzoesäure, Toluylsäure, Cuminsäure, Zimmtsäure u. a. ebenfalls ihre Alkohole besitzen, ist, wenn auch sehr wahrscheinlich, doch noch nicht gehörig erwiesen. Vielleicht darf, wie Strecker[1]) vermuthet, das Styron als der Alkohol der Zimmtsäure betrachtet werden. *H. K.*

[1]) Annalen der Chemie Bd. 70. S. 18.

Digitized by Google

* **Allantoïn**[1]), 1800 von Vauquelin und Buniva in der Allantoïs-Flüssigkeit der Kühe, 1849 von Wöhler in dem Harne der Kälber entdeckt, 1838 von Liebig und Wöhler aus der Harnsäure künstlich dargestellt[2]).

Formel: $C_8H_6N_4O_6 = HO.C_8H_5N_4O_5$.

Zusammensetzung (L. und Wr.)

| | | |
|---|---|---|
| 8 Aeq. | Kohlenstoff . . . . . | 30,41 |
| 6 „ | Wasserstoff . . . . . | 3,78 |
| 4 „ | Stickstoff . . . . . | 35,43 |
| 6 „ | Sauerstoff . . . . . | 30,38 |
| 1 Aeq. Allantoïn = | 1976,08 | 100,00 |

Es enthält 1 Aeq. oder 5,69 Proc. durch Basen vertretbares Wasser.

Aus dem Frucht- oder Schaafwasser der Kühe, dem Gemenge der Amnios- und Allantoïs-Flüssigkeit, erhält man das Allantoïn ganz leicht, wenn man das Wasser bis zu etwa $^1/_4$ oder $^1/_6$ eindampft, filtrirt und mehrere Tage lang stehen lässt, wobei es fast ganz auskrystallisirt. Durch Auflösen in wenigem siedenden Wasser, Behandeln mit etwas Thierkohle und Umkrystallisiren erhält man es leicht farblos.

Aus dem Kälberharn, den man sich von den Schlächtern verschafft, indem man beim Schlachten die Harnblase unterbinden und ausschneiden lässt, krystallisirt es ebenfalls, nach dem Verdunsten bis zur dünnen Syrupconsistenz, im Verlauf einiger Tage aus, gemengt mit viel krystallisirter phosphorsaurer und gelatinöser harnsaurer Talkerde. Man verdünnt dann den Harn mit kaltem Wasser und gießt ihn, mit dem aufgerührten gelatinösen Niederschlag, von den Krystallen ab. Nachdem man diese einige Mal mit kaltem Wasser abgewaschen hat, erhitzt man sie mit wenigem Wasser zum Sieden, wobei die Krystalle der phosphorsauren Talkerde ungelöst zurückbleiben. Zugleich mischt man etwas gute Blutkohle hinzu, erhitzt damit noch einige Zeit und filtrirt dann siedendheifs. Es ist gut, die filtrirte, noch heifse Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure zu versetzen, um die Abscheidung einer kleinen Menge mit aufgelöster phosphorsaurer Talkerde zu verhindern. Beim Erkalten krystallisirt das Allantoïn farblos aus. Der Habitus der Krystalle ist aber stets etwas verschieden von dem von anderem Allantoïn, was von einer Spur eines durch die Krystallisation nicht abscheidbaren fremden Körpers herrühren muss. Bindet man solches modificirt krystallisirtes Allantoïn an Silberoxyd und scheidet es durch Salzsäure wieder ab, so krystallisirt es in seiner gewöhnlichen Form.

Aus der Harnsäure erhält man es durch Einwirkung von Bleisuperoxyd. Sie wird dabei in Oxalsäure, Harnstoff und Allantoïn verwandelt. Man vermischt reine Harnsäure mit Wasser zum dünnen Brei, erhitzt fast zum Sieden und fügt nach und nach, unter häufigem Umrühren, fein geriebenes, mit Wasser angerührtes Bleisuperoxyd hinzu. Es tritt sogleich starke Kohlensäure-Entwickelung ein, die Masse verdickt sich, wenn nicht Wasser genug vorhanden ist, und die Farbe des Superoxyds verschwindet. Man mischt von diesem, unter fortwährendem Erhitzen,

---

[1]) Als Berichtigung und Ergänzung desselben Artikels im Bd. I. S. 266.

[2]) Scherer's Journ. 6, 204. Gilbert's Annal. 64, 350. Annal. de Chim. et Phys. 17, 301. Annal. der Pharm. 26, 241. Annal. d. Chem. u. Pharm. 70, 229.

Digitized by Google

Umrühren und Erneuen des Wassers, so lange hinzu, bis eine bleibende helle Chocoladenfarbe der Masse zeigt, dass ein kleiner Ueberschuss vorhanden ist, indem man einen gröfseren, der das gebildete Allantoïn zerstören würde, sorgfältig vermeidet. Nun wird die Masse siedendheifs filtrirt und auf dem Filtrum noch einige Mal mit siedendem Wasser gewaschen. Aus der vom oxalsauren und harnsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich das Allantoïn in farblosen oder höchstens schwach gelblich gefärbten Krystallen ab. Nach weiterer Concentration der davon abgegossenen Lösung entsteht eine neue Krystallisation. In der Mutterlauge bleibt der Harnstoff mit noch etwas Allantoïn, trennbar durch Alkohol.

Zu 3 Aeq. Harnsäure, $= C_{15}H_6N_6O_9$, treten 3 Aeq. Sauerstoff aus dem Superoxyd und die Elemente von 4 Aeq. Wasser. Die Producte sind 1 Aeq. Allantoïn, 1 Aeq. Harnstoff, 2 Aeq. Oxalsäure und 1 Aeq. Kohlensäure.

Nach Schlieper[1]) bildet sich das Allantoïn aus der Harnsäure auch durch Einwirkung von Kaliumeisencyanid, wenn man das feingeriebene Salz in einer lauwarmen Lösung der Säure in kaustischer Kalilauge auflöst. Aus 2 Aeq. Harnsäure, 2 Aeq. Kaliumeisencyanid, 4 Aeq. Kali und 2 Aeq. Wasser entstehen 4 Aeq. Kaliumeisencyanür, 2 Aeq. kohlensaures Kali und 2 Aeq. Allantoïn. Indessen entstehen hierbei verschiedene secundäre Zersetzungsproducte, namentlich wird viel Allantoïn in Oxalsäure und Ammoniak verwandelt, daher diese Bereitungsweise weniger anwendbar zu seyn scheint.

Das Allantoïn bildet farblose, klare, 4seitige Prismen mit einem Rhomboëder zur Grundform. Es ist geschmacklos und ohne Reaction auf Lackmus. Zur Auflösung bedarf es 160 Th. Wassers von 20°. In heifsem ist es viel löslicher. Es scheint mit Basen lose Verbindungen einzugehen. Nur die mit Silberoxyd ist näher untersucht. Sie entsteht als ein weifser, schimmernder, aus mikroskopischen Kügelchen bestehender Niederschlag, wenn man seine heifse Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd und dann allmälig tropfenweise mit Ammoniak vermischt. Die Verbindung ist $= AgO . C_8H_5N_4O_5$.

In kaustischen Alkalien aufgelöst und erhitzt, wird das Allantoïn in Ammoniak und Oxalsäure verwandelt. Am einfachsten und deutlichsten ist diese Zersetzung durch Barytwasser zu bewirken.

Ebenso verhält es sich beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, nur dass hier, statt der Oxalsäure, Kohlenoxyd- und Kohlensäure gebildet und entwickelt werden und das entstehende Ammoniak mit der Säure verbunden bleibt.

In Auflösung mit überschüssigem Bleisuperoxyd behandelt, soll das Allantoïn, nach Pelouze[2]), in Harnstoff und eine neue nicht näher beschriebene Säure, die Allantursäure, $C_{10}H_7N_4O_9$, verwandelt werden. Dieselbe Verwandlung soll es durch Behandlung mit Salpetersäure oder Salzsäure erleiden; und beim Erhitzen mit Wasser über 100° in einem verschlossenen Rohr sollen sich daraus kohlensaures Ammoniak und Allantursäure bilden.

Nach Beobachtungen von Schlieper[3]) wird aus einer eben berei-

---

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 67, S. 214.
[2]) Annales de Chimie et Phys. T. 4. p. 70.
[3]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 55, S. 250. und Bd. 56, S. 1.

Digitized by Google

teten Lösung von Allantoïn in Kalilauge durch Säure fast alles Allantoïn wieder ausgeschieden. Lässt man aber die Lösung längere Zeit stehen, so verändert sich dasselbe allmälig, und nach mehreren Tagen ist es vollständig verschwunden; es ist in eine Säure, die Hydantoïnsäure (s. d.), verwandelt = $C_8H_8N_4O_8$, dadurch entstanden, dass 1 Aeq. Allantoïn sich 2 Aeq. Wasser assimilirt hat. Es ist wahrscheinlich, dass diese Säure mit der Allantursäure identisch ist.

Bei der Einwirkung von Kaliumeisencyanid auf eine Lösung von Harnsäure in Kali erhielt Schlieper das Kalisalz von noch einer andern Säure, von ihm Lantanursäure genannt. Diese Säure ist $C_6H_4N_2O_6$. Ihrer Bildung geht die von Allantoïn voraus, worauf sich dieses zuerst in Hydantoïnsäure verwandelt und diese, durch die weitere Einwirkung des Alkalis, sich in Harnstoff und Lantanursäure zerlegt.

Diese Verwandlungs-Verhältnisse des Allantoïns erfordern noch nähere Untersuchungen. *Wr.*

Allantursäure, angebliches Verwandlungsproduct vom Allantoïn (s. oben S. 109).

Alliturs äure, Verwandlungsproduct des Alloxantins, von Liebig u. Wöhler beobachtet, von Schlieper näher untersucht [1]).

Formel: $C_6H_3N_2O_4$.

Zusammensetzung (Schlieper).

| | | | |
|---|---|---|---|
| 6 | Aeq. | Kohlenstoff . . . . . | 36,24 |
| 3 | „ | Wasserstoff . . . . . | 3,02 |
| 2 | „ | Stickstoff . . . . . | 28,19 |
| 4 | „ | Sauerstoff . . . . . | 32,65 |
| 1 | Aeq. = 1241,5. | | 100,00. |

Sie entsteht, wenn man eine Lösung von Alloxantin mit einem Ueberschuss von Salzsäure rasch bis auf ein kleines Volum eindampft. Mit dem beim Erkalten sich unzersetzt abscheidenden Alloxantin fällt die Alliturs äure als weifses Pulver nieder. Durch Behandlung mit Salpetersäure zieht man ersteres aus. Die Alliturs äure wird aus heifsem Wasser umkrystallisirt.

Sie ist ein voluminöses krystallinisches Pulver von etwas gelblicher Farbe, in 15—20 Th. siedenden Wassers mit gelblicher Farbe löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie aufgelöst und durch Wasser wieder unverändert gefällt. Von warmer Salpetersäure wird sie nicht verändert. In Ammoniak gelöst giebt sie beim freiwilligen Verdunsten ein in farblosen Prismen krystallisirendes Salz (?). Von Kali wird die Säure unter Ammoniak-Entwickelung, also unter Zersetzung aufgelöst. Salzsäure fällt nach dem Kochen einen gelblichweifsen Körper, der, nach den Analysen, aus $KO.C_{18}H_8N_5O_{18}$ bestand.

Die Alliturs äure erfordert ein näheres Studium. *Wr.*

Allophansäure. — Urencarbaminsäure (Berz.). — Die Bd. II. S. 403 als cyanursaures Aethyloxyd und cyanurs. Methyloxyd beschriebenen Aetherarten, welche durch Einleiten des Dampfes von wasserhaltiger Cyansäure in Alkohol oder Holzgeist entstehen, enthalten nach

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 56. S. 21.

Digitized by Google

einer neueren Untersuchung von J. Liebig und Wöhler [1]) weder Cyanursäure noch Cyansäure, sondern eine neue Säure, welche aus den Elementen von 2 Aeq. wasserfreier Cyansäure und 3 Aeq. Wasser besteht, und den Namen Allophansäure erhalten hat (da sie etwas anderes ist, als sie ihrer Zusammensetzung und Entstehung nach zu seyn scheint).

Die Bildungsweise des allophansauren Aethyloxyds findet darin eine Erklärung, dass 2 Aeq. wasserhaltiger Cyansäure die Elemente des Wassers von 1 Aeq. Alkohol assimiliren, worauf die neue Verbindung mit dem frei gewordenen Aethyloxyd sich zu allophansaurem Aethyloxyd vereinigt, von dem sie weiter auf Metalloxyde übertragen werden kann.

$$\underbrace{C_4H_5O.HO}_{\text{Alkohol.}} + \underbrace{2(HO.C_2NO)}_{\text{Cyansäure.}} = \underbrace{C_4H_5O.C_4N_2H_3O_5}_{\text{Allophansaures Aethyloxyd.}}$$

In gleicher Weise findet die Bildung des allophansauren Methyloxyds und Amyloxyds statt. Der Zusammensetzung der wasserhaltigen Säure entspricht demnach die Formel: $HO.C_4N_2H_3O_5$.

Die Allophansäure ist nicht im freien Zustande bekannt. Wenn man sie aus ihren Salzen durch stärkere Säuren abzuscheiden versucht, so zerfällt sie geradeauf in Kohlensäure und Harnstoff:

$$\underbrace{HO.C_4N_2H_3O_5}_{\text{Allophansäure.}} = 2\,CO_2 + \underbrace{C_2N_2H_4O_2}_{\text{Harnstoff.}}$$

Von den Metallsalzen der Allophansäure sind folgende untersucht:

Allophansaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.C_4N_2H_3O_5$, ist identisch mit der Bd. II. S. 403 unter dem Namen cyanursaures Aethyloxyd ausführlich beschriebenen Verbindung. Die Abweichung der dort aufgestellten Formel von der des allophansauren Aethyloxyds ist zu Gunsten der letzteren berichtigt worden.

Allophansaures Amyloxyd: $C_{10}H_{11}O.C_4N_2H_3O_5$, zuerst von J. Liebig beobachtet, hernach von Schlieper [2]) als cyanursaures Amyloxyd genauer beschrieben. — Es entsteht durch Einleiten von Cyansäuredämpfen, indem man trockne Cyanursäure in einer kleinen Retorte erhitzt, in wasserfreies Amyloxydhydrat. Die Säuredämpfe werden dann unter starker Erhitzung begierig aufgenommen, und nach einiger Zeit fangen einzelne Krystalle an, sich aus dem immer dickflüssiger werdenden Liquidum abzusetzen, bis zuletzt beim Erkalten die ganze Masse zu einem festen Brei von Krystallflittern erstarrt. Diese sind das allophansaure Amyloxyd, gemengt mit etwas Cyamelid. Um den Aether von diesem und dem anhängenden Fuselöl zu reinigen, löst man die Krystallmasse in heifsem Wasser auf, welches das Cyamelid zurücklässt, und kocht unter beständiger Erneuerung des Wassers so lange, bis der Geruch nach dem Amylalkohol verschwunden ist. Aus der heifs filtrirten Flüssigkeit setzt sich alsdann beim Erkalten das reine allophansaure Amyloxyd krystallinisch ab.

Es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in kaltem Wasser, von dem es seiner fettigen Beschaffenheit wegen nicht benetzt wird, in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich. Die gesättigte, heifse Lösung bedeckt sich mit einer schillernden Haut und lässt den Aether beim Erkalten in grofsen, aus einem Aggregat von feinen Nadeln bestehenden voluminösen Flocken niederfallen, welche nach dem Trocknen eine schneeweifse schuppige Kry-

[1]) Annalen der Chemie. Bd. 59, S. 291.
[2]) Annalen der Chemie. Bd. 59, S. 23.

Digitized by Google

stallmasse von starkem Perlmutterglanz darstellen. Die wässrige Lösung reagirt neutral und wird nicht durch Metallsalze gefällt.

Von Alkohol und Aether wird es ziemlich leicht gelöst und aus der alkoholischen Lösung durch Wasser unverändert gefällt. Es schmilzt bei gelinder Wärme und sublimirt unverändert, bei 100° C. zwischen zwei Uhrgläsern in schönen glänzenden Blättchen. Sein Schmelzpunkt liegt übrigens dem Temperaturgrade, wobei es sich zersetzt, sehr nahe. Wenn man die geschmolzene Masse rasch bis zum Kochen erhitzt, so zerfällt es in seine Bestandtheile, nämlich in Amyloxydhydrat, welches in Menge entweicht, und in einen weifsen krystallinischen Rückstand von Cyanursäure. — Alkalien zerlegen es in der Wärme ebenfalls mit Leichtigkeit in Fuselöl. Ob sich daneben, wie zu vermuthen ist, Harnstoff und Kohlensäure bilden, ist nicht angegeben. Ammoniak, Chlor, Brom, Salpetersäure und Schwefelwasserstoff sind ohne Wirkung darauf.

Allophansaurer Baryt: $BaO.C_4N_2H_3O_5$, entsteht, wenn man die Aethyl- oder Methylverbindung in Barytwasser auflöst, oder besser, wenn man den Aether mit Barytwasser und krystallisirtem Barythydrat, ohne zu erwärmen, zusammenreibt und die nun alkoholhaltige Flüssigkeit von dem überschüssigen Barythydrat in ein verschliefsbares Gefäfs abfiltrirt. Der allophansaure Baryt setzt sich alsdann nach einigen Tagen in durchscheinenden, warzenförmigen Krystallaggregaten oder in zusammenhängenden Krystallrinden ab. Er wird durch Abschlämmen von der kleinen Menge kohlensauren Baryt, welche den Krystallen häufig beigemengt ist, und durch Waschen mit wenigem kalten Wasser gereinigt, und darauf bei gewöhnlicher Lufttemperatur auf Papier getrocknet. Diese Krystalle sind in Wasser wieder vollständig, aber nur schwierig löslich; ihre Auflösung reagirt alkalisch. Wenn man dieselbe erwärmt, so scheidet sich schon unter 100° C. der ganze Barytgehalt als kohlensaurer Baryt ab, während zugleich Kohlensäure entweicht, in der Flüssigkeit ist Harnstoff aufgelöst. Dieselbe Zersetzung wird bewirkt durch Fällung des Salzes mit kohlensaurem Ammoniak. Essigsaures Bleioxyd erzeugt damit sogleich keinen Niederschlag, erst nach einiger Zeit entsteht eine weifse Fällung von kohlensaurem Bleioxyd. Die trocknen Krystalle von allophansaurem Baryt, für sich erhitzt, zerfallen geradeauf in kohlensaures Ammoniak und cyansauren Baryt, welcher geschmolzen zurückbleibt.

Allophansaures Kali und Natron entstehen durch Auflösung des allophansauren Aethyloxyds oder Methyloxyds in alkoholischer Kali- oder Natronlauge. Ersteres setzt sich daraus in kleinen dem chlorsauren Kali sehr ähnlichen Krystallblättchen ab. Das Natronsalz kann auch durch Zusammenreiben des Barytsalzes mit einer unzureichenden Menge einer Lösung von schwefelsaurem Natron erhalten werden. Es krystallisirt in kleinen Prismen, wenn man die abfiltrirte Flüssigkeit mit Alkohol übergiefst. Seine wässrige Lösung reagirt alkalisch; sie wird in der Kälte nicht durcht Chlorbaryum gefällt, aber damit erwärmt, scheidet sich sogleich kohlensaurer Baryt ab. Die Zersetzung des Natronsalzes in kohlensaures Natron und Harnstoff beginnt schon bei einer Temperatur von 40 bis 50°. Im Vacuum, ohne Anwendung von Wärme verdunstet, lässt die Auflösung das Salz als eine amorphe, gelatinöse, blauschillernde Masse zurück.

Allophansaurer Kalk ist schwerlöslich, er wird wie das Barytsalz erhalten.

Digitized by Google

Allophansaures Methyloxyd: $C_2H_3O.C_4N_2H_3O_5$, ist die Bd. II. S. 403 als cyanursaures Methyloxyd beschriebene Verbindung (s. d.); die dort aufgestellte Formel: $C_{18}N_6H_{15}O_{15}$, enthält 3 Aeq. Wasser zu wenig. *H. K.*

## Allotropie s. Isomerie.

**Alloxan**, Zersetzungsproduct der Harnsäure, 1828 von Brugnatelli beobachtet und unter dem Namen erythrische Säure beschrieben; 1838 von Liebig u. Wöhler wieder entdeckt und genau erforscht [1]).

Formel: $C_8H_4N_2O_{10}$.

Zusammensetzung (L. und Wr.).

| | | | |
|---|---|---|---|
| 8 | Aeq. | Kohlenstoff . . . . . | 30,03 |
| 4 | „ | Wasserstoff . . . . . | 2,49 |
| 2 | „ | Stickstoff . . . . . | 17,49 |
| 10 | „ | Sauerstoff . . . . . | 49,99 |
| 1 | Aeq. = | 2001,00. | 100,00. |

Das Alloxan entsteht durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Harnsäure. Die Bereitung ist sehr einfach und leicht, die Hauptbedingung zum Gelingen und zur Erhaltung der gröfsten Ausbeute ist die Anwendung einer concentrirten Salpetersäure von richtiger Stärke und die Vermeidung von Erhitzung. Die Säure muss 1,4 bis 1,42 specif. Gewicht haben. Die Harnsäure giebt dann mindestens ihr gleiches Gewicht Alloxan.

Bei der Bereitung gröfserer Mengen auf ein Mal ist es am besten, die anzuwendende Salpetersäure je zu 3 bis 4 Unzen in mehrere Gefäfse zu vertheilen und diese in kaltes Wasser zu stellen. Die Harnsäure wird dann in kleinen Portionen nach einander eingetragen, mit der Säure innig vermischt und jedes Mal mit dem Zugeben der neuen Portion gewartet, bis die vorhergehende sich aufgelöst und die Flüssigkeit sich wieder abgekühlt hat. Ohne diese Vorsicht würde die Masse sich äufserst heftig erhitzen und das gebildete Alloxan wieder zerstört werden. Erst gegen das Ende der Sättigung ist dies nicht mehr zu befürchten. Es findet dabei jedes Mal eine Entwickelung von Kohlensäure- und Stickgas statt, herrührend von der wechselseitigen Zersetzung der entstehenden salpetrigen Säure mit dem aus der Harnsäure frei werdenden Harnstoff. Schon nach Auflösung der ersten Portionen von Harnsäure beginnt die Abscheidung von Alloxan als krystallinisches Pulver, da es in Salpetersäure wenig löslich ist, und nach und nach vermehrt es sich in dem Maafse, dass die ganze Säure zu einem dicken Krystallbrei wird. Man kann auch, wenn sich eine gewisse Menge Alloxan gebildet hat, die Flüssigkeit nach dem völligen Erkalten zuweilen davon abgiefsen, bevor man wieder neue Harnsäure darin auflöst. Die zuletzt unwirksam und syrupdick gewordene Flüssigkeit lässt man, so kalt wie möglich, 24 Stunden lang stehen, um sie noch mehr Alloxan absetzen zu lassen, bringt dann alles gebildete Alloxan auf einen mit Asbest oder grobem Glaspulver verstopften Trichter und lässt die Mutterlauge davon ablaufen, deren letzte Reste, so weit es möglich ist, durch vorsichtiges Aufgeben von eiskaltem Wasser verdrängt werden. Hierauf lässt man es auf zusammengelegtem Löschpapier vollkommen trocken werden, bevor man es zur Reinigung umkrystallisirt.

---

[2]) Annalen der Pharm. Bd. 26. S. 256.



Digitized by

Hierzu löst man es in der kleinsten erforderlichen Menge heifsen Wassers von höchstens 70°, das man allmälig zugiefst, auf, filtrirt durch einen warmen Trichter und lässt erkalten, worauf das Alloxan in ansehnlich grofsen Krystallen anschiefst. Die davon abgegossene Mutterlauge giebt nach dem Verdunsten in gelinder Wärme noch mehr. Siedhitze ist hierbei überall zu vermeiden, weil sonst eine Menge Alloxan zersetzt wird.

Nachdem man das Papier, worauf das rohe und das umkrystallisirte Alloxan getrocknet wurde, mit Wasser ausgelaugt hat, wird dieses zu den sämmtlichen Mutterlaugen gemischt, die meiste freie Säure darin mit Kreide gesättigt, und $^5/_6$ der Flüssigkeit ganz mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Dadurch wird das darin enthaltene Alloxan in Alloxantin, und dieses zum Theil in Dialursäure verwandelt. Zur Zurückführung der letzteren in Alloxantin wird dann das übrige $^1/_6$ der Flüssigkeit zugemischt, wodurch eine reichliche Abscheidung von Alloxantin, gemengt mit Schwefel, stattfindet. Durch siedendes Wasser wird das Alloxantin aus dem Niederschlag ausgezogen und krystallisirt erhalten.

Auch kann man diese Mutterlaugen, aus denen direct das Alloxan nicht mehr zu erhalten ist, zur Darstellung von thionursaurem Ammoniak benutzen. Man sättigt sie dann mit schwefliger Säure, darauf mit Ammoniak und erhitzt zum Sieden, worauf beim Erkalten das Salz sich in glänzenden Krystallblättchen ausscheidet.

Die Zweckmäfsigkeit dieser ursprünglich so von Liebig u. Wöhler angegebenen Bereitungsweise des Alloxans ist später auch von Gregory [1]) und Schlieper [2]) durch quantitativ ausgeführte Versuche bestätigt werden.

Dabei fand Letzterer noch eine andere Bereitungsweise des Alloxans, die er der ersteren vorzieht. Man vermischt in einer Schale 4 Unzen Harnsäure mit 8 Unzen Salzsäure von mittlerer Stärke und trägt dann langsam nach und nach 1 Unze fein geriebenes chlorsaures Kali ein. Die Masse erwärmt sich von selbst und wird immer dünnflüssiger, ein Gas entwickelt sich nicht und die ganze Harnsäure wird in Alloxan und Harnstoff verwandelt. Nur wenn man zu rasch verfährt, entweicht Chlor. Nachdem man im Verlauf $^1/_2$ Stunde ungefähr $^3/_4$ des Salzes eingetragen hat, verdünnt man die heifse flüssige Masse mit dem doppelten Volumen kalten Wassers, lässt die noch unveränderte Harnsäure sich absetzen und vermischt sie, nachdem man die entstandene Alloxanlösung davon abgegossen hat, mit noch etwas starker Salzsäure, erwärmt bis 50° und trägt den Rest von chlorsaurem Kali allmälig ein. Auch hier misslingt die Operation vollständig, sobald man die Erhitzung zu stark werden lässt.

Aus der so erhaltenen Lösung wird das Alloxan auf die oben angegebene Art durch Schwefelwasserstoff als Alloxantin gefällt und dieses durch siedendes Wasser vom mitgefällten Schwefel getrennt und krystallisirt. Von 4 Unzen Harnsäure erhielt Schlieper gegen 3 Unzen Alloxantin. Aus der vom Niederschlage abfiltrirten Lösung kann Harnstoff gewonnen werden. Durch Salpetersäure lässt sich das erhaltene Alloxantin leicht in Alloxan zurückführen. Man erhitzt die Hälfte mit dem doppelten Volum Wasser zum Sieden und tropft nach und nach Salpetersäure hinzu, womit man aufhört, sobald sich ein Aufbrausen durch Stickoxydgas zeigt. Man stellt nun den Kolben in ein Bad mit siedendem Wasser;

---

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 33. S. 334. u. Bd. 60. S. 267.
[2]) A. a. O. Bd. 55. S. 253.

Digitized by Google

die Einwirkung geht dann ganz regelmäfsig vor sich. Sobald das Alloxantin beinahe verschwunden ist, trägt man neues ein. Hört die Einwirkung auf, so fügt man wieder einige Tropfen Salpetersäure hinzu. Man sucht zuletzt noch eine kleine Menge Alloxantin unverändert zu lassen, filtrirt die Alloxanlösung heifs ab, mischt noch 3 — 4 Tropfen Salpetersäure hinzu und lässt erkalten, worauf das Alloxan auskrystallisirt.

Das Alloxan krystallisirt aus Wasser in zweierlei Formen mit und ohne Krystallwasser.

Das wasserhaltige Alloxan enthält 25,22 Proc. oder 6 Aeq. Wasser. Es krystallisirt beim Abkühlen einer warm gesättigten Auflösung. Die Krystalle werden oft zollgrofs und sind stark glänzend. Sie gehören zum trimetrischen (2 und 2gliedrigen) System, nach Art des Schwerspaths, mit einem Rhombenoctaëder zur Grundform. Sie verwittern leicht und verlieren über Schwefelsäure ihren ganzen Wassergehalt. Sie werden dabei weifs, undurchsichtig, ohne Aenderung der äufseren Form. Beim Erwärmen verwandeln sie sich unter Abscheidung des Wassers in Afterkrystalle, bestehend aus schwach roth gefärbten Aggregaten von Krystallen des wasserfreien Alloxans.

Wasserfrei krystallisirt es, wenn es sich aus einer warm gehaltenen Lösung ausscheidet. Es krystallisirt nach Art des Augits dihenoëdrisch (2 und 1gliedrig), seine Grundform ist ein schiefes und geschobenes mehrseitiges Prisma, die Krystalle erscheinen als an den Enden abgestumpfte Rhomboidal-Octaëder. Sie sind glasglänzend, durchsichtig, nicht verwitternd und werden bei weitem nicht so grofs wie die Wasserverbindung.

Das Alloxan hat einen säuerlich salzigen, unangenehmen Geschmack. Es ist in Wasser sehr löslich. Die Lösung ertheilt der Haut nach einiger Zeit eine Purpurfarbe und einen eigenen, widrigen Geruch. Sie röthet Lackmus, ohne dass aber das Alloxan fähig ist mit Basen Salze zu bilden. Kohlensaure Salze werden davon nicht zersetzt. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung und bildet unter anderen Cyanammonium und Harnstoff.

Das Alloxan ist ein sehr leicht veränderlicher Körper und erleidet durch verschiedene Einwirkungen mannigfaltige Verwandlungen. Die daraus entstehenden eigenthümlichen Producte findet man unter den folgenden Namen als besondere Artikel abgehandelt.

Durch Wasserstoff im Ausscheidungszustand wird das Alloxan auf den verschiedensten Wegen in Alloxantin, $C_8 H_5 N_2 O_{10}$, verwandelt.

Mit Salpetersäure erhitzt, wird es in Parabansäure, $2\,HO . C_6 N_2 O_4$, verwandelt, daher diese Säure öfters bei unrichtig geleiteter Bereitung des Alloxans statt des letzteren gebildet wird.

Wird eine concentrirte Lösung von Alloxan zum Sieden erhitzt, so zerlegt es sich allmälig vollständig in Alloxantin, Kohlensäure und Parabansäure. Dieselbe Zersetzung scheinen die Krystalle des wasserhaltigen Alloxans bei längerer Aufbewahrung zu erleiden.

Eine ähnliche Zersetzung erleidet es durch Kochen mit Salzsäure, Schwefelsäure oder schwefliger Säure, nur mit dem Unterschiede, dass dabei, je nach der Dauer, auch wieder secundäre Zersetzungsproducte entstehen können, wie z. B. Allitursäure, Oxalsäure.

In Lösung mit Bleisuperoxyd erwärmt, wird es vollständig in Kohlensäure und Harnstoff verwandelt. Das Superoxyd wird zu wei-



Digitized by Google

ſsem kohlensauren Salz, $^1/_3$ der Kohlensäure entweicht, der Harnstoff bleibt in der Lösung.

Kalt mit schwefliger Säure gesättigt, bildet eine Lösung von Alloxan eine gepaarte **Alloxanschweflige Säure**.

Wird die so erhaltene Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt und zum Sieden erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten das Ammoniaksalz der **Thionursäure**, $2HO.SO_3 + C_8H_5N_3O_6$, in glänzenden Krystallblättern aus.

Durch die Einwirkung der fixen Alkalien zerfällt das Alloxan in Wasser und in **Alloxansäure**, $2HO.C_8H_2N_2O_8$, aus der nicht wieder Alloxan hervorgebracht werden kann.

Wird eine Alloxanlösung mit Ammoniak vermischt und erwärmt, so färbt sie sich gelb und gesteht nach dem Erkalten zu einer gelben Gallerte. Dies ist das Ammoniaksalz der **Mykomelinsäure**, $C_8H_5N_4O_5$.

*Wr.*

**Alloxanschweflige Säure.** Diese von **Liebig u. Wöhler** beobachtete Säure, die noch ein näheres Studium erfordert, entsteht, wenn man eine Alloxanlösung kalt mit schwefliger Säure vermischt, deren Geruch hierbei verschwindet. Nach dem Concentriren im Wasserbade erhält man die Säure (?) in grofsen, durchsichtigen, verwitternden Tafeln. **Gregory** erhielt durch Sättigen des obigen Gemisches mit Kali ein gut krystallisirtes Salz, welches auf 1 Aeq. Kali, 1 Aeq. Alloxan und 2 Aeq. schweflige Säure enthielt. Die gepaarte Säure daraus darzustellen, gelang ihm nicht. *Wr.*

**Alloxansäure,** Verwandlungsproduct des Alloxans, von **Liebig und Wöhler** entdeckt[1]).

Formel: $C_8H_2N_2O_8$. Zeichen $\overline{A}\lambda$.

Zusammensetzung (L. u. W.):

| | | |
|---|---|---|
| 8 Aeq. | Kohlenstoff . . . . | 33,27 |
| 2 „ | Wasserstoff . . . . | 1,40 |
| 2 „ | Stickstoff . . . . . | 19,71 |
| 8 „ | Sauerstoff . . . . . | 45,62 |
| 1 Aeq. = | 1776,04. | 100,00. |

Zweibasische Säure. Im freien krystallisirten Zustande enthält sie 2 Aeq. durch Basen vertretbares Wasser. Sie entsteht durch Einwirkung der stärkeren Basen auf Alloxan, welches dadurch in Wasser- und Alloxansäure getheilt wird. Die wasserhaltige Säure hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Alloxan. Letzteres kann aber aus ihr nicht reproducirt werden. Schwefelwasserstoff und andere Körper, welche das Alloxan in Alloxantin verwandeln, sind auf Alloxansäure ohne Wirkung.

Zur Darstellung der Säure bereitet man alloxansaure Baryterde, indem man zu einer warmen Lösung von Alloxan so lange Barytwasser tropfenweise zumischt, als sich der entstehende amorphe Niederschlag wieder auflöst. Es kommt dann ein Zeitpunkt, wo die ganze Flüssigkeit sich trübt, worauf sie in der Ruhe und während des Erkaltens einen starken Niederschlag von alloxansaurer Baryterde in Gestalt weifser,

[1]) Annalen der Pharmacie. Bd. 26, S. 292.

Digitized by Google

glänzender Blättchen absetzt. Vortheilhafter zur Darstellung der Säure, wiewohl weniger sicher rein, kann man das Salz auch erhalten, wenn man eine Alloxanlösung mit einer Lösung von Chlorbarium vermischt und allmälig kaustische Kalilauge zusetzt. Man nimmt von beiden kalt gesättigten Lösungen auf 2 Volumen Alloxan ungefähr 3 Vol. Chlorbarium-Lösung. Das Gemische wird bis ungefähr 60° erwärmt und dann nach und nach, aber rasch hinter einander, die Kalilauge so lange zugemischt, als sich der jedesmal entstehende dicke amorphe Niederschlag noch auflöst, worauf sich auf einmal die alloxansaure Baryterde als krystallinisches Pulver abscheidet. Hatte man zu viel Kalilauge zugemischt, so dass dadurch ein bleibender käsiger Niederschlag entstanden war, so braucht man nur etwas Alloxanlösung zuzumischen, um ihn wieder aufzulösen. Uebrigens ist jedenfalls ein Ueberschuss von Barytwasser oder Kali zu vermeiden, weil dadurch eine partielle Zersetzung des entstehenden alloxansauren Salzes bewirkt wird. Von dem Salz-Niederschlag wird dann die Flüssigkeit nach dem Erkalten abgegossen und derselbe vollständig ausgewaschen.

Um aus dem Barytsalz die Alloxansäure darzustellen, zerreibt man dasselbe mit wenigem Wasser zum Brei und fügt allmälig unter Umrühren verdünnte Schwefelsäure hinzu, so dass von dieser zuletzt ein kleiner Ueberschuss vorhanden ist. Auf 5 Th. Salz nimmt man $1^1/_2$ Th. concentr. Schwefelsäure, die man gehörig verdünnt. Nachdem durch Digestion bei höchstens 40° die Zersetzung vollendet ist, nimmt man den kleinen Ueberschuss von Schwefelsäure durch vorsichtig zugesetztes reines kohlensaures Bleioxyd weg und fällt dann das überschüssig aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas. Wenn das überschüssige Gas wieder abgedunstet ist, filtrirt man die Alloxansäure von dem Baryt- und Blei-Niederschlag ab und lässt sie bei höchstens 40° oder besser über Schwefelsäure im leeren Raum verdunsten.

Die Alloxansäure bildet eine strahlig krystallinische Masse oder aus feinen Nadeln bestehende Warzen. Anfangs bildet sie einen zähen Syrup, der nur langsam krystallisirt, und um so schwieriger und unvollständiger, je höher die Temperatur war, wobei die Lösung verdunstet wurde. Im krystallisirten Zustand ist sie luftbeständig, in Wasser leicht löslich, weniger leicht in Alkohol und noch weniger in Aether. Sie hat einen scharf sauren Geschmack. Sie zersetzt leicht kohlensaure und essigsaure Salze, und löst Zink unter Wasserstoffgas-Entwickelung und ohne sich zu verändern auf. Beim Erhitzen schmilzt sie unter Zersetzung und Entwickelung von Blausäuredampf.

Die Verwandlungen, die sie in Auflösung für sich erleidet, sind von Schlieper studirt worden[1]). Die wässrige Lösung kann nicht ohne Zersetzung über 60° erhitzt werden. Bis zum Sieden erhitzt, zerfällt sie in Kohlensäure, Wasser, Leucotursäure, $HO.C_6H_2N_2O_5$, und einen neutralen Körper, Difluan, $C_6H_4N_2O_5$. Eine Lösung in absolutem Alkohol erleidet diese Zersetzung nicht. Mit Salpetersäure erwärmt, verwandelt sich die Alloxansäure in Parabansäure. Durch zweifach chromsaures Kali oder Platinchlorid wird sie nicht verändert.

Die alloxansauren Salze, in Auflösung erhitzt, verwandeln sich in Harnstoff und in Salze der Mesoxalsäure, $= HO.C_3O_4$ (Liebig und Wöhler). *Wr.*

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 55, S. 251.

Digitized by Google

**Alloxansaure Salze.** Die meisten sind von Schlieper näher untersucht und beschrieben worden [1]).

Alloxansaures Aethyloxyd konnte bis jetzt nicht hervorgebracht werden.

Alloxansaures Ammoniumoxyd, saures, $\overline{A\lambda}$. $\dot{N}H_4O$, HO, durch Sättigen der Säure mit Ammoniak und freiwillige Verdunstung erhalten, bildet harte, glänzende Prismen des 2 und 1gliedrigen Systems, ist in 3 — 4 Th. Wassers löslich, in Alkohol unlöslich, reagirt stark sauer und giebt bei der trocknen Destillation kohlensaures Ammoniak, Cyanammonium, Harnstoff und Oxamid.

Unmittelbar aus Alloxan und Ammoniak ist es nicht darstellbar, es bildet sich dann nur mykomelinsaures Ammoniak.

Ein neutrales Salz wird erhalten, wenn man die Lösung des sauren mit Alkohol vermischt. Es ist krystallinisch, aber so unbeständig, dass es fortwährend Ammoniak ausdunstet und sich in saures verwandelt.

Alloxansaurer Baryt, $\overline{A\lambda}$. 2BaO + 4 aq. Die Bereitung siehe unter Alloxansäure. Er bildet einen glänzend krystallinischen Niederschlag, oder bei langsamer Entstehung kleine, kurze, durchsichtige Prismen. Schon bei 100° verliert er einen Theil des Wassers. Ein saures Salz, $\overline{A\lambda}$. BO, HO + 2 aq., viel löslicher in Wasser, auch löslich in Alkohol, entsteht, wenn man 10 Th. des vorhergehenden mit $1^1/_2$ concentr. Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser, zersetzt, oder wenn man die Lösung des sauren Ammoniumsalzes mit einer Lösung von Chlorbarium vermischt und freiwillig verdunsten lässt. Es bildet aus feinen Prismen bestehende Rinden und atlasglänzende Warzen.

Alloxansaures Bleioxyd, basisches, $\overline{A\lambda}$. 3PbO + aq., entsteht als weifser, schimmernder Niederschlag beim Vermischen von Alloxansäurelösung mit basischem essigsauren Bleioxyd. Saures, $\overline{A\lambda}$. PbO, HO + 2 aq., entsteht durch Auflösen von frisch gefälltem kohlensauren Bleioxyd in Alloxansäure ohne Wärme. Beim freiwilligen Verdunsten bildet das Salz anfangs oft nur eine zähe amorphe Masse, die erst nach einiger Zeit in dicken, aus feinen Prismen zusammengesetzten Warzen krystallisirt. Durch Alkohol wird es in Alloxansäure und in $2\overline{A\lambda}$. 3 PbO + 8 aq. zerlegt, welches sich als weifser, käsiger, zu einer durchsichtigen, gummiähnlichen Masse zergehender Niederschlag abscheidet. Nach dem Trocknen im Vacuum ist es weifs, von Wasser wird es in saures und neutrales Salz, $\overline{A\lambda}$. 2PbO + 2 aq., zerlegt, welches ein weifses, lockeres, in Wasser unlösliches Pulver ist.

Alloxansaures Kali, neutrales, $\overline{A\lambda}$. 2KO + 6 aq., ist direct mit Alloxan zu erhalten. Man vermischt eine concentrirte Alloxan-Lösung mit ungefähr dem gleichen Volum concentrirter Kalilauge und setzt dann vorsichtig so lange Alkohol hinzu, bis die stets wieder verschwindende Trübung anfängt bleibend zu werden. Durch wenige Tropfen Wasser wird sie wieder klar. Bei richtiger Concentration der Lösung fängt das Salz nach einigen Stunden an sich in schönen Krystallen auszuscheiden. Bei zu grofsem Ueberschuss an Kali wird anfangs nur eine concentrirtere Lösung gefällt, die aber bald krystallinisch erstarrt. Bei

[1]) Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. 55, S. 265.

Digitized by Google

zu wenig Kali wird ein saures Salz gefällt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird das Salz gereinigt. Die Krystalle sind glasglänzend und gehören zum 1 und 1gliedrigen System. Es ist in Wasser leicht löslich, schmeckt bitter und ist zu Lackmus neutral. Bei 100° verliert es 5 Aeq. Wasser, das sechste entweicht nicht ohne anfangende Zersetzung des Salzes. Das saure Kalisalz, $\overline{A\lambda}$. KO, HO, wird wie das neutrale erhalten, nur dass man einen Ueberschuss von Alloxan anwendet. Man mischt 3—4 Th. Alloxanlösung mit 1 Th. Kalilauge und setzt dann einen Ueberschuss von Alkohol hinzu, worauf sich das Salz sogleich als weifses, krystallinisches Pulver absetzt. Aus der Mutterlauge erhält man durch Sättigen mit Kali noch eine Krystallisation von neutralem Salz. In Wasser ist es ziemlich schwer löslich; die Lösung giebt beim Verdunsten eine gummiähnliche Masse, die erst später krystallinisch wird. Das Salz reagirt stark sauer und wird an der Luft roth.

Alloxansaurer Kalk, neutraler, $\overline{A\lambda}$. 2 CaO + 10 aq., kann unmittelbar mit Alloxan, wie das Barytsalz, erhalten werden, ferner durch wechselseitige Zersetzung von neutralem alloxansauren Kali und Chlorcalcium. Es scheidet sich als weifses Krystallpulver aus, oder bei langsamer Bildung in kleinen, deutlichen Krystallen. Es ist löslicher als das Barytsalz und verwittert schon bei 100°. Das saure Kalksalz, $\overline{A\lambda}$. CaO, HO + 5 aq., wird wie das saure Barytsalz erhalten. Es bildet klare, glänzende, leicht verwitternde Krystalle; schon bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verliert es das ganze Krystallwasser.

Alloxansaures Kobaltoxydul, saures, $\overline{A\lambda}$. CoO, HO, entsteht durch Auflösen von kohlensaurem Kobaltoxydul in der Säure. Beim Verdunsten im leeren Raume bleibt es gummiähnlich zurück und wird erst lange nachher krystallinisch. Es ist rosenroth.

Alloxansaures Kupferoxyd, neutrales, $\overline{A\lambda}$. 2 CuO + 8 aq. Ueberschüssiges, frisch gefälltes kohlensaures Kupferoxyd bildet mit Alloxansäure, eine dunkelgrüne, saure Lösung, die nach einiger Zeit in Menge ein basisches Salz, = $\overline{A\lambda}$. 3 CuO + aq., als bläulichgrünes Pulver absetzt. Die davon abfiltrirte Lösung trocknet zu einer schwarzgrünen amorphen Masse ein. Wird aber die ursprüngliche Lösung sogleich mit überschüssiger Alloxansäure versetzt, so dass sie eine hellblaue Farbe annimmt, so krystallisirt das neutrale Salz in schön blauen, glänzenden Warzen. Es ist in 5 - 6 Th. Wasser löslich; beim Erhitzen wird die Lösung grün.

Alloxansaures Manganoxydul. Wird die Lösung eines Manganoxydulsalzes mit der von alloxansaurem Kali vermischt, so entsteht ein starker, weifser, flockiger Niederschlag, der an der Luft rasch braun wird und zerfliefst. Bei 100° in Wasserstoffgas getrocknet, erhält er sich nachher weifs. Aus der Analyse scheint hervorzugehen, dass er ein Gemenge von mesoxalsaurem Manganoxydul mit alloxansaurem Kali ist.

Alloxansaures Natron ist so zerfliefslich und unkrystallisirbar, dass es nicht analysirt werden konnte.

Alloxansaures Nickeloxydul, $\overline{A\lambda}$. 2 NiO + 4 aq., ist amorph, grün und wird durch Auflösen des kohlensauren Salzes in Alloxan-

Digitized by Google

säure und Fällen mit Alkohol erhalten. Durch Wasser zerfällt es in ein basisches Salz.

Alloxansaures Quecksilberoxyd, $\overline{A\lambda}$. 2 HgO + 6 aq., wird durch Auflösen des kohlensauren Salzes in Alloxansäure und Fällen mit Alkohol erhalten. Es ist ein voluminöses, glänzend weifses Pulver, in Wasser unlöslich. Die ursprüngliche Lösung zersetzt sich beim Erwärmen sehr leicht und scheidet ein schuppiges Oxydulsalz aus.

Alloxansaures Silberoxyd, $\overline{A\lambda}$. 2 AgO, durch Fällung von salpetersaurem Silberoxyd mit neutralem Kalisalz erhalten, bildet einen weifsen Niederschlag, der beim Erhitzen in der Flüssigkeit nach einiger Zeit unter lebhaftem Aufbrausen schwarz wird. Beim Erhitzen für sich verpufft es schwach; aus dem Rückstand entwickelt sich nachher noch viel Cyansäure.

Alloxansaurer Strontian, $\overline{A\lambda}$. 2 SrO + 8 aq., wird auf dieselbe Weise wie das Barytsalz dargestellt. Es bildet kleine, durchsichtige Prismen. Wahrscheinlich giebt es auch ein saures Salz.

Alloxansaure Talkerde, $\overline{A\lambda}$. 2 MgO + 10 aq., wird durch Vermischen der concentrirten Lösungen von neutralem alloxansauren Kali und Chlormagnesium erhalten. Nach einiger Zeit scheidet sich das Salz in fein krystallinischen Rinden aus. In Wasser ist es ziemlich löslich, weniger in Alkohol.

Alloxansaures Zinkoxyd, basisches, $\overline{A\lambda}$. 3 ZnO + 8 aq. Man erhält es durch Uebergiefsen von kohlensaurem Zinkoxyd mit Alloxansäure oder durch Fällung von schwefelsaurem Zinkoxyd mital loxansaurem Kali. Das auf die eine oder andere Art gebildete Salz trocknet im Vacuum zu einer durchsichtigen, gesprungenen Masse, welche beim Zerreiben ein weifses Pulver giebt. In Wasser ist es wenig löslich. In Alloxansäure löst es sich zu einem sauren Salze. $\overline{A\lambda}$. ZnO + 5 aq., diese Lösung hat einen ganz süfsen, dabei nicht metallischen Geschmack. Beim freiwilligen Verdampfen bildet sie eine gummiähnliche Masse, die später allmälig krystallinisch wird. *Wr.*

Alloxantin, Zersetzungsproduct der Harnsäure, 1838 von Liebig u. Wöhler entdeckt [1]).

Formel: $C_8H_5N_2O_{10}$.

Zusammensetzung (L. u. Wr.):

| | | | |
|---|---|---|---|
| 8 | Aeq. | Kohlenstoff . . . . . | 29,84 |
| 5 | „ | Wasserstoff . . . . . | 3,09 |
| 2 | „ | Stickstoff . . . . . | 17,38 |
| 10 | „ | Sauerstoff . . . . . | 49,69 |
| 1 | Aeq. | = 2013,48. | 100,00. |

Das Alloxantin unterscheidet sich demnach in der Zusammensetzung vom Alloxan nur durch 1 Aeq. Wasserstoff, welches dasselbe mehr enthält als letzteres. Alle Bildungsweisen und Eigenschaften des Alloxantins scheinen darzulegen, dass dieser hinzugetretene Wasserstoff als solcher und nicht als Wasser darin enthalten ist, dass also die Bildung des

[1]) Annal. der Pharm. Bd. 26. S. 262.

Digitized by Google

Alloxantins aus Alloxan durch reducirende Mittel nicht, wie es anfangs schien, auf einer Desoxydation des Alloxans beruhe, wobei das sich bildende Wasser nicht abgeschieden, sondern in den neu entstehenden Körper mit aufgenommen werde. Welches auch der wahre Vorgang und die wirkliche innere Constitution dieser Körper seyn mag, so viel ist gewiss, dass sie in derselben Beziehung zu einander stehen, wie Chinon und die Hydrochinone, wie blauer und farbloser Indigo. Was in dieser Gruppe von Körpern in Zukunft von dem einen als wahr erkannt wird, muss auch auf die übrigen angewandt werden. Uebrigens ist noch zu ermitteln übrig, ob nicht sowohl Alloxantin als Alloxan Wasser dennoch als solches enthalten. Ein vorläufiger Versuch zeigte, dass bei 300° aus dem Alloxantin 15 Procent, also ziemlich nahe 3 Aeq. Wasser weggehen und dass der Rückstand in Berührung mit Wasser seine ursprünglichen Eigenschaften wieder bekommt.

Es sind folgende Bildungsweisen des Alloxantins beobachtet worden:

1) In einer Alloxanlösung, durch welche ein schwacher elektrischer Strom geleitet wird, bekleidet sich der — Poldraht mit einer Krystallisation von Alloxantin und entwickelt keine Spur von Wasserstoffgas, während am + Pohldraht Sauerstoffgas entweicht.

2) Stellt man in eine mit etwas Salzsäure versetzte Alloxanlösung blankes Zink, so wird alles Alloxan in Alloxantin verwandelt, welches sich krystallisirt ausscheidet.

3) Vermischt man eine Alloxanlösung mit Zinnchlorur, so wird Alloxantin krystallinisch gefällt.

4) Leitet man in eine Alloxanlösung Schwefelwasserstoffgas, so wird sie sogleich getrübt durch abgeschiedenen Schwefel, der sich allmälig in dicken Massen ansammelt, während gleich darauf Alloxantin in Menge sich abzuscheiden anfängt.

5) Dialursäure und Alloxan in Lösung mit einander vermischt, vereinigen sich zu Alloxantin.

6) Alloxan in concentrirter Lösung zum Sieden erhitzt, verwandelt sich in Kohlensäure, Parabansäure und Alloxantin. (Vergl. S. 115).

7) Trägt man in erwärmte, sehr verdünnte Salpetersäure Harnsäure ein, so wird sie unter Entwickelung von Kohlensäure- und Stickgas zu gleichen Raumtheilen, aufgelöst, und concentrirt man die mit Harnsäure ganz gesättigte Flüssigkeit durch gelindes Abdampfen, so krystallisirt daraus Alloxantin.

Am zweckmäfsigsten bereitet man das Alloxantin aus Alloxan mit Schwefelwasserstoffgas. Man wendet eine mäfsig concentrirte Alloxanlösung an und kühlt sie ab, damit so wenig wie möglich Alloxantin aufgelöst bleibt, welches durch die weitere Einwirkung des Gases in Dialursäure übergehen würde. Das gefällte Gemenge von Schwefel und Alloxantin wird dann mit der Flüssigkeit, erforderlichen Falles noch mit Zusatz von Wasser, zum Sieden erhitzt und die Lösung durch ein heifs gehaltenes Filtrum siedend heifs filtrirt. Die Krystallisation des Alloxantins beginnt sogleich beim Erkalten und es bleibt nur wenig aufgelöst.

Oder man leitet in die rohe Alloxanlösung, wie sie nach Schlieper's Verfahren mit chlorsaurem Kali erhalten wird, Schwefelwasserstoffgas; wie man denn auch alle Mutterlaugen von der Alloxanbereitung vortheilhaft zur Alloxantinbereitung benutzen kann. (S. Alloxan.)

Das Alloxantin bildet in der Regel nur kleine, der Form nach bis jetzt noch nicht bestimmte Krystalle. In kaltem Wasser ist es nur sehr

Digitized by Google

wenig löslich, viel mehr in siedendem, jedoch auch nur sehr langsam. Es röthet Lackmus, ohne sonst die Eigenschaften einer Säure zu haben. An ammoniakhaltiger Luft werden die Krystalle roth. Bei 100° bleibt es unverändert.

Eine Auflösung von Alloxantin giebt mit Barytwasser einen voluminösen, schön veilchenblauen Niederschlag, welcher beim Kochen weifs wird und wieder verschwindet. Die Zusammensetzung dieser blauen Verbindung ist nicht bekannt.

Das Alloxantin kann mit grofser Leichtigkeit in Alloxan zurückgeführt werden. Eine Lösung, der Luft ausgesetzt, verliert allmälig die Eigenschaft mit Baryt den blauen Niederschlag zu geben, und enthält dann Alloxan. Noch rascher wird die Verwandlung durch Chlor, durch Salpetersäure oder durch salpetersaures Silberoxyd bewirkt. Mit letzterem giebt eine Alloxantinlösung sogleich einen schwarzen Niederschlag von metallischem (?) Silber, mit seleniger Säure giebt sie einen rothen von reducirtem Selen, mit Osmiumsäure einen schwarzen von metallischem (?) Osmium, mit Chinonlösung grünes Hydrochinon, — überall unter gleichzeitiger Bildung von Alloxan.

Wird eine Alloxantinlösung mit Silberoxyd erwärmt, so wird dasselbe zu Metall reducirt unter Entwickelung von Kohlensäuregas und Bildung von oxalursaurem Silberoxyd, $AgO . C_6H_3N_2O_7$, welches aus der Flüssigkeit auskrystallisirt.

Quecksilberoxyd wird ohne Kohlensäure-Entwickelung reducirt unter Bildung eines Quecksilbersalzes.

Mit Bleisuperoxyd erwärmt giebt die Alloxantinlösung Kohlensäure, kohlensaures Bleioxyd und Harnstoff.

Eine Alloxantinlösung, mit Ammoniak vermischt der Luft ausgesetzt, giebt krystallisirtes oxalursaures Ammoniak.

Eine heifse Alloxantinlösung, mit Ammoniak versetzt, wird vorübergehend purpurroth. Eine heifse Alloxantinlösung mit einer Alloxanlösung und darauf mit Ammoniak vermischt, wird tief purpurroth und setzt beim Erkalten grün metallisch glänzende Krystalle von Murexid ab.

Schwefelwasserstoff in eine heifse Alloxantinlösung geleitet, verwandelt dasselbe unter Fällung von Schwefel in Dialursäure.

Mit Salzsäure gekocht, wird das Alloxantin in Allitursäure verwandelt.

Eine siedendheifse Alloxantinlösung, mit einer heifsen Salmiaklösung vermischt, wird purpurroth, trübt sich nach wenigen Augenblicken, indem die Farbe heller wird, und scheidet einen Niederschlag von feinen röthlichen, seideglänzenden Krystallnadeln ab. Dieser Körper ist Uramil, $= C_8H_5N_3O_6$. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält, aufser Salmiak, freie Salzsäure und Alloxan. *Wr.*

**Allyl**, hypothetisches Radikal des in dem Knoblauch (*Allium sativum*) vorkommenden Knoblauchöls, so wie des Senföls und der daraus abgeleiteten Allylverbindungen. Formel: $C_6H_5$. Zeichen All. Hypothetisches specifisches Gewicht seines Gases = 2,833. *H. K.*

**Allylchlorid**: $C_6H_5Cl$. Die Chlorverbindung des Allyls ist bis jetzt nicht in freier Form dargestellt, sondern nur in Verbindung mit andern Chlormetallen als Bestandtheil der Doppelsalze von Allyl-Platinsulfuret mit Chlorplatin-Allyl und von Allyl-Quecksilbersulfuret mit Allyl-Quecksilberchlorid bekannt. *H. K.*

Digitized by Google

**Allyloxyd:** $C_6H_5O$. Die Reindarstellung dieser Substanz ist wegen ihrer grofsen Oxydationsfähigkeit bis jetzt nicht geglückt. Sie bildet aber eine krystallinische Verbindung mit salpetersaurem Silberoxyd (s. u.), woraus Ammoniak ein farbloses, wasserhelles Oel von eigenthümlichem, widerlichem Geruche abscheidet, welches sich auf der Oberfläche desselben ansammelt. Dieses Oel ist Allyloxyd, dadurch charakterisirt, dass es durch Rectification gereinigt, sich mit einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silber augenblicklich wieder in jene Verbindung verwandelt, welche die ganze Flüssigkeit mit Krystallen erfüllt. — Man erhält das Allyloxyd auch aus dem Allylsulfocyanür (Senföl), wenn man dieses in einer knieförmig gebogenen, hermetisch verschlossenen Röhre mit Natronkalk längere Zeit einer Temperatur von 120° aussetzt, indem man derselben eine solche Stellung giebt, dass die sich condensirenden Dämpfe immer wieder auf den Natronkalk zurückfliefsen. Nach beendeter Zersetzung wird der leere Schenkel nach unten gekehrt und abgekühlt, so dass sich darin das überdestillirende Oel condensirt. Es besteht zum gröfsten Theil aus Allyloxyd; im Rückstande findet sich Schwefelcyannatrium.

Das Allyloxyd ist endlich ein Bestandtheil des rectificirten Knoblauchöls, dadurch erkennbar, dass sich beim Vermischen desselben mit einer concentrirten weingeistigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd-Allyloxyd abscheiden, noch ehe eine Bildung von Schwefelsilber stattgefunden hat. (S. die folgende Verbindung).

**Salpetersaures Silberoxyd-Allyloxyd:** $AgO.NO_5$, AllO. Wenn man eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Alkohol mit Schwefelallyl oder rectificirtem Knoblauchöl vermischt, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein schwarzer Niederschlag von Schwefelsilber aus. In dem Maafse, als sich die Menge desselben vermehrt, schlägt sich aufserdem eine weifse krystallinische Verbindung nieder, und die darüber stehende Flüssigkeit reagirt stark sauer. Nach etwa 24stündiger Einwirkung wird das Gemisch aufgekocht und siedend heifs filtrirt, worauf sich beim Erkalten der filtrirten, klaren Flüssigkeit die obige Verbindung in flachen, stark glänzenden Prismen mit fächerartiger Gruppirung abscheidet. Durch Waschen mit Weingeist und darauf mit ein wenig Wasser gereinigt, und durch Pressen zwischen Filtrirpapier getrocknet, bildet sie ein weifses, glänzendes Pulver, welches sowohl am Lichte, wie beim Erwärmen bis 100° geschwärzt wird, ohne sich jedoch merklich zu zersetzen. Sie ist in Wasser und kochendem Alkohol leicht löslich, in kaltem Alkohol und Aether nur wenig löslich. Sie wird durch Salzsäure unter Fällung von Chlorsilber zerlegt, wobei die darüberstehende Flüssigkeit einen eigenthümlichen Geruch annimmt. Schwefelwasserstoff schlägt daraus Schwefelsilber nieder. Rauchende Salpetersäure bewirkt eine rasche Oxydation. Von Ammoniak wird sie sehr leicht gelöst und in salpetersaures Silberoxydammoniak und Allyloxyd zerlegt, welches sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt. *H. K.*

**Allylsulfocyanür,** ätherisches Senföl. Formel: $C_6H_5CyS_2$.

Zusammensetzung:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 8 Aeq. | Kohlenstoff | 600,0 | 48,5 |
| 5 „ | Wasserstoff | 62,5 | 5,0 |
| 1 „ | Stickstoff | 175,0 | 14,1 |
| 2 „ | Schwefel | 400,0 | 32,4 |
| 1 Aeq. | = | 1237,5 | 100,0. |

Digitized by Google

Dem Volumen nach:

| | | |
|---|---|---|
| ½ Vol. | Allyl . . . . . | 1,416 |
| ½ „ | Cyansulfid . . . . | 2,003 |
| 1 Vol. | Allylsulfocyanür . . | 3,419. |

Die rationelle Zusammensetzung des ätherischen Senföls (s. d.) ist erst vor Kurzem durch die Untersuchungen von Wertheim[1]) und Will[2]) festgestellt. Damit identisch ist das aus dem Löffelkraut (Simon) und Meerrettig (Hubatka) gewonnene ätherische Oel und ein anderes Oel, welches Wertheim durch Destillation der frischen Wurzel von *Allaria officinalis* erhalten hat. Das Schwefelcyanallyl bildet ferner einen Bestandtheil der flüchtigen Oele mehrerer anderer Cruciferen, in denen es häufig mit Schwefelallyl gemengt vorkommt (Pless[3]). — Eine sehr interessante Darstellungsweise desselben, welche für die Frage über seine rationelle Zusammensetzung von grofser Wichtigkeit ist, hat Wertheim angegeben. Sie besteht darin, dass man das Doppelsalz von Allyl-Quecksilbersulfuret und Allyl-Quecksilberchlorid (s. Allylsulfuret) in einer Retorte mit Schwefelcyankalium bis auf 120 — 130° erhitzt. Unter Schwärzung der Masse, von ausgeschiedenem Schwefelquecksilber, destillirt ein Gemenge von Allylsulfocyanür und Allylsulfuret in die Vorlage über; Schwefelcyanquecksilber, mit Schwefelquecksilber und Chlorkalium gemengt, bleiben zurück. Es treten dabei 1 Aeq. der Verbindung: (AllS.2 HgS) + (AllCl.2 HgCl) und 3 Aeq. Schwefelcyankalium in Wechselwirkung. Während das erste Glied sich direct in seine beiden Bestandtheile, Schwefelquecksilber und Schwefelallyl, zerlegt, findet im zweiten Gliede ein Austausch des Chlors gegen Schwefelcyan statt, wobei 3 Aeq. Chlorkalium, 2 Aeq. Schwefelcyanquecksilber und 1 Aeq. Schwefelcyanallyl entstehen.

Das Allylsulfocyanür ist eine farblose, wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche den scharfen durchdringenden Geruch des schwarzen Senfs im höchsten Grade besitzt. Die geringste Menge seines Dampfes reizt die Augen stark zum Thränen. Es hat einen brennenden Geschmack, und die blasenziehende Eigenschaft des Senfs in noch weit höherm Maafse als dieser. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, und wird daraus durch Zusatz von Wasser wieder gefällt. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,010 bei 15° C. (Will); sein Lichtbrechungsvermögen 1,516. Es siedet constant bei 148° C. und besitzt in Dampfgestalt ein specifisches Gewicht von 3,54 (Will), was mit der durch Rechnung gefundenen Zahl 3,41 nahe übereinstimmt. Es löst Schwefel und Phosphor in der Wärme auf, beim Erkalten scheiden sie sich wieder ab.

Das Schwefelcyanallyl liefert eine Reihe sehr interessanter Zersetzungsproducte, welche von Will am genauesten studirt sind. Es vereinigt sich direct mit Ammoniak und bildet damit eine geruchlose, krystallinische, organische Basis, welche den Namen Thiosinamm ein erhalten hat (s. d.).

Durch Behandlung mit Bleioxydhydrat, Barytwasser oder wässrigen Lösungen der Alkalien giebt es seinen Schwefel und einen Theil seines Kohlenstoffs unter Bildung von Schwefelmetall und kohlensaurem Metall-

---

[1]) Annalen der Chemie. Bd. 55. S. 297.
[2]) Annalen der Chemie. Bd. 52. S. 50.
[3]) Annalen der Chemie. Bd. 58. S. 36.

Digitized by Google

oxyd ab, und verwandelt sich in eine organische Salzbasis, Sinapolin (s. d.), deren Zusammensetzung die Formel: $C_{14}H_{12}N_2O_2$ ausdrückt:

$$\underbrace{2\,(C_6H_3CyS_2)}_{\text{Senföl.}} + 6\,PbO + 2\,HO = \underbrace{C_{14}H_{12}N_2O_2}_{\text{Sinapolin.}} + 4\,PbS + 2\,(PbO.CO_2).$$

Von einer concentrirten alkoholischen Kalilauge wird das Senföl, auch wenn man es tropfenweise in jene einträgt, unter starker Wärmeentwickelung zersetzt; die Reaction ist so stürmisch, dass die Flüssigkeit ins Sieden geräth und nicht selten aus dem Gefäfse herausgeschleudert wird. Dabei verschwindet der durchdringende Senfölgeruch, und ein milderer lauchartiger tritt an seine Stelle. Die Producte dieser Zersetzung sind: kohlensaures Kali, welches während des Erkalten der alkoholischen Flüssigkeit in Krystallen anschiefst, ein dem Senföl ähnliches sauerstoffhaltiges, ätherisches Oel: $C_{28}H_{25}N_3S_4O_4$, welches aus jener Lösung durch Wasser gefällt wird, ferner Ammoniak und eine eigenthümliche sauerstoffreie, aber schwefelhaltige Säure, welche in Verbindung mit Kalium in der wässrigen Lösung aufgelöst bleibt, und deren Zusammensetzung durch die Formel: $C_6H_3S.HS + KCyS_2$ ausgedrückt werden kann. Es verwandeln sich hierbei 6 Aeq. Senföl mit 10 Aeq. Wasser und 2 Aeq. Kali in 1 Aeq. des ölartigen Körpers, 1 Aeq. Ammoniak, 4 Aeq. Kohlensäure und 2 Aeq. des schwefelhaltigen Kalisalzes.

Jenes ätherische Oel: $C_{28}H_{25}N_3S_4O_4$, welches sich beim Verdünnen der alkalischen Lösung in Alkohol mit Wasser um so farbloser abscheidet, je mehr beim Vermischen derselben mit dem Senföl Erhitzung vermieden war, bildet, nachdem es wiederholt mit Wasser gewaschen, darauf zur Entfernung der färbenden Materien mit einer gesättigten Kochsalzlösung destillirt und über Chlorcalcium getrocknet ist, eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von 1,036 specif. Gewicht bei 14°. Es besitzt einen milden lauchähnlichen Geruch und süfslichen, kühlenden, dem des Senföls nicht entfernt ähnlichen Geschmack. Es ist in Wasser nur wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Sein Siedepunkt liegt zwischen 215 und 218°. Für sich destillirt, erleidet es eine partielle Zersetzung; Ammoniak entweicht und in der Retorte bleibt ein brauner, harzartiger Körper, welcher beim weiteren Erhitzen noch viel Ammoniak ausgiebt. Es soll eine durch Wasser ausziehbare nicht flüchtige, basische Verbindung enthalten, welche indess nicht näher untersucht ist. Auch bei der Destillation mit Wasser oder Kochsalzlösung soll eine geringe Menge Ammoniak frei werden, daran erkennbar, dass das Destillat eine alkalische Reaction zeigt. — Auf die Beobachtung gestützt, dass der Stickstoffgehalt des Oels innerhalb gewisser Gränzen schwankt und zwar um so geringer ist, je länger und heftiger die Einwirkung der alkoholischen Kalilauge auf das Senföl war, vermuthet Will, dass das dabei auftretende Ammoniak und das Oel selbst secundäre Zersetzungsproducte einer Verbindung sind, von der er annimmt, dass sie die Zusammensetzung: $C_{14}H_{14}N_2S_2O_2$ habe, und dass 2 Aeq. derselben durch Einwirkung des Kalis in 1 Aeq. Ammoniak und 2 Aeq. des beschriebenen Oels zerfallen.

Es ist schwer, sich von der rationellen Zusammensetzung dieses ölartigen Körpers eine Vorstellung zu machen; denn obwohl sein Verhalten dem des Senföls in vielen Punkten ähnlich ist, so gestattet die eigenthümliche Zusammensetzung desselben nicht, eine analoge Gruppirung der Atome darin anzunehmen. Wie das Allylsulfocyanür wird es durch Ko-

Digitized by

chen mit Barytwasser in Schwefelbaryum und eine neue, nicht flüchtige organische Basis zerlegt, welche mit Platin- und Quecksilberchlorid Doppelverbindungen eingeht, bis jetzt jedoch nicht näher untersucht ist. — Metallsalze, z. B. Quecksilber- und Platinchlorid, ferner Silber- und Bleisalze, letztere beim Erhitzen bis zum Sieden gebracht, werden von einer weingeistigen Lösung des Oels gefällt, indem sich Schwefelmetalle abscheiden.

Das erwähnte schwefelhaltige Kalisalz: $C_8H_6NS_4K$, welches nach der Abscheidung der vorigen Verbindung durch Wasser in der alkalischen Flüssigkeit aufgelöst bleibt, kann durch Abdampfen im Wasserbade bis zur dünnen Syrupsconsistenz krystallisirt erhalten werden. Wird zu weit abgedampft, so scheidet sich damit ein dickes rothbraunes Oel ab, welches sich nachher im Wasser nicht mehr ohne Zersetzung auflöst. Die Krystalle können durch absoluten Alkohol ausgezogen und von dem kohlensauren Kali getrennt werden, doch ist es nicht gelungen, sie im vollkommen reinen Zustande darzustellen. In der mit nicht zu viel Wasser verdünnten ursprünglichen alkoholischen Lösung bewirkt Essigsäure eine Trübung; essigsaures Blei, salpetersaures Silberoxyd oder Kupfersalze bringen alsdann gelbe Niederschläge hervor, welche bald ihre Farbe ändern und zuletzt sich in schwarze Schwefelmetalle verwandeln, während dem die Flüssigkeit den intensiven Geruch des Senföls annimmt. Die Bleiverbindung kann indess im einigermafsen unveränderten Zustande erhalten werden, wenn man die Flüssigkeit, ehe man sie mit Essigsäure neutralisirt, mit etwa dem zweihundertfachen Vol. Wasser verdünnt. Der schön citronengelbe Niederschlag, welcher alsdann durch essigsaures Blei entsteht, und der durch Schütteln käseartig gerinnt, verändert während des Filtrirens und Trocknens im Vacuum seine Farbe gewöhnlich nur wenig. Bis auf 100° erhitzt, erleidet er eine vollständige Zersetzung, indem Senföl in Menge entweicht und Schwefelblei zurückbleibt. Schwefelsäure entwickelt aus dieser wie aus der Kaliumverbindung eine reichliche Menge von Schwefelwasserstoff, ohne dass eine Spur von Senföl frei wird. Ihre rationelle Zusammensetzung ist zweifelhaft; indess scheint ihr Verhalten und die Bildungsweise der letzteren neben dem obigen Oel die Ansicht zu unterstützen, dass sie Doppelsalze von dem freilich noch unbekannten Schwefelwasserstoff-Schwefelallyl mit Schwefelcyanmetall sind, wofür die Formel $C_6H_5S.HS + MCyS_2$ einen allgemeinen Ausdruck gewährt.

Das Senföl erleidet durch gepulvertes Kalihydrat, wenn man beide gelinde erwärmt, eine ganz ähnliche Zersetzung, wie sie weingeistige Kalilauge bewirkt, nur sind die Producte schwieriger zu verfolgen, da eine übermäfsige Temperaturerhöhung hier nicht so leicht zu vermeiden ist. — Sein Verhalten gegen Metallsalze ist wenig untersucht. In Eisenoxydsalzen bewirkt es nicht die blutrothe Färbung der löslichen Schwefelcyanmetalle. Mit Silbersalzen giebt es einen schwarzbraunen, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen weifsen, bald grau werdenden Niederschlag, ferner mit Chlorplatin eine krystallisirte Verbindung, welche sich unter Wasser nach und nach unter Entwickelung von Kohlensäure in einen dunkleren, pulvrigen Körper verwandelt. Der Niederschlag, welchen Quecksilberchlorid in einer weingeistigen Lösung des Senföls hervorbringt, soll Chlor und Quecksilber in einem andern Verhältnisse, wie im Sublimat, enthalten.

Das Senföl erleidet durch längeres Stehen am Tageslichte in einem verschlossenen Gefäfse eine freiwillige Zersetzung, indem es seinen farb-

Digitized by Google

losen Zustand verliert und eine rothbraune Färbung annimmt, womit die Abscheidung eines schmutzig orangegelben Körpers im Zusammenhange steht. Auf einem Filter mit Aether ausgewaschen und im Vacuum getrocknet, gleicht er ganz dem aus Schwefelcyankalium durch Chlor abgeschiedenen sogenannten Schwefelcyan. Er löst sich in Kali mit gelber Farbe und wird daraus durch Essigsäure in schwefelgelben Flocken wieder gefällt. Die saure abfiltrirte Flüssigkeit erzeugt aufserdem noch mit essigsaurem Bleioxyd einen hellgelben Niederschlag. Seine Auflösung wird nicht durch Eisenoxysalze geröthet. Beim Erhitzen bläht er sich auf, indem Dämpfe von Senföl entweichen. Die Formel: $C_{38}H_{44}N_{23}S_{10}$, kommt der gefundenen Zusammensetzung am nächsten.

Salpetersäure wirkt ziemlich heftig auf Senföl ein und verwandelt es zunächst unter Entwickelung von Stickoxydgas in eine gelbe poröse, harzartige Masse, welche im Wasserbade zu einem gelben Liquidum schmilzt, beim Erkalten wieder erhärtet und den Namen Nitrosinapylharz erhalten hat. Seiner atomistischen Zusammensetzung entspricht die Formel: $C_{24}H_{12}N_6S_4O_{12}$ (Löwig und Weidmann). Es ist in Wasser und Alkohol unlöslich, in Aether schwer löslich.

Offenbar besteht dasselbe aus einem Gemenge wenigstens zweier Substanzen, von denen die eine in Kali und Ammoniak unlöslich ist, während die andere sich mit rothgelber Farbe auflöst und durch Säuren in gelben Flocken wieder gefällt wird. Durch fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure wird das Nitrosinapylharz aufgelöst und in

Nitrosinapylsäure verwandelt, unter gleichzeitiger Bildung von Oxalsäure und Schwefelsäure. Die saure Lösung wird im Wasserbade verdunstet, darauf mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, und aus der abfiltrirten Lösung von nitrosinapylsaurem Baryt die Baryterde durch Schwefelsäure ausgefällt. Nach dem Abdampfen im Wasserbade erstarrt die Säure zu einer gelben wachsähnlichen Masse, welche sich durch zu langes Erhitzen im Wasserbade leicht zersetzt. Sie ist in Wasser mit gelber Farbe löslich, wird von kochender Salpetersäure zu Oxalsäure und Schwefelsäure oxydirt und liefert beim Kochen mit Kali Ammoniak. Nach Löwig und Weidmann ist sie nach der Formel: $C_{18}H_9N_7SO_{17}$ zusammengesetzt. Sie giebt mit Kali und Baryt gelbe lösliche Verbindungen, welche durch Blei- und Silbersalze gefällt werden. *H. K.*

**Allylsulfuret**, wesentlicher Bestandtheil des Knoblauchöls (s. d.); von Wertheim [1]) entdeckt. Formel: $C_6H_5S$.

Zusammensetzung:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 6 Aeq. | Kohlenstoff | 450,0 | 63,2 |
| 5 „ | Wasserstoff | 62,5 | 8,8 |
| 1 „ | Schwefel | 200,0 | 28,0 |
| 1 Aeq. | = | 712,5 | 100,0. |

Rohes Knoblauchöl, nachdem es durch wiederholte Rectification möglichst gereinigt ist, enthält aufser Schwefelallyl noch kleine Mengen von Allyloxyd und einer höheren Schwefelstufe des Radikals. Behandelt man dieses Gemenge mit Kalium, so findet neben Gasentwickelung, welche von einer totalen Zerlegung der Sauerstoffverbindung herrührt, gleichzeitig eine Reduction der höhern Schwefelverbindung zu Allylsulfuret statt, wobei sich das Metall mit einer lederbraunen Schicht bekleidet. Wird hier-

[1]) Annalen der Chemie. Bd. 51. S. 293.

Digitized by Google

von nach einiger Zeit die Flüsigkeit abdestillirt, so geht reines Schwefelallyl in die Vorlage über, dessen Reinheit man daran erkennt, dass sich Kalium darin unverändert erhält. — Die Menge desselben beträgt etwa zwei Drittheile der ursprünglichen unreinen Verbindung. — Eine andere Methode der Darstellung dieser Körpers, welche besonders in theoretischer Hinsicht von Wichtigkeit ist, da sie die Frage über die rationelle Zusammensetzung des Senföls entschieden hat, besteht darin, dass man Schwefelcyanallyl (Senföl) mit Schwefelkalium digerirt. Wenn man dabei eine solche Vorrichtung wäht, dass das sich verflüchtigende Oel immer wieder auf das erwärmte Schwefelkalium zurücktropft, so geht bei nachheriger Destillation fast reines Schwefelallyl über, und im Rückstande befindet sich eine entsprechende Menge Schwefelcyankalium.

Es bildet eine wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche den penetranten eigenthümlichen Geruch des Knoblauchs im hohen Maafse besitzt. Es ist leichter, als Wasser und nur schwer darin löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Unter dem Drucke seiner eigenen Dämpfe kann es im Sieden erhalten werden, ohne dabei eine Zersetzung zu erleiden. Von Kalium wird es auch in der Wärme nicht angegriffen und lässt sich unverändert davon abdestilliren. Rauchende Salpetersäure wirkt sehr energisch darauf ein und zersetzt es unter Bildung von Schwefelsäure und Oxalsäure. Beim Verdünnen der sauren Lösung scheiden sich gelblich weifse Flocken ab. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit purpurrother Farbe aufgelöst, und daraus durch Wasser wieder unverändert ausgefällt.

Aufser dem Allylsulfuret scheint noch eine höhere feste Schwefelverbindung zu existiren, welche in feinen Nadeln krystallisirt; sie entsteht, wenn man Schwefelcyanallyl in einer hermetisch verschlossenen Röhre mit Dreifach-Schwefelkalium längere Zeit erwärmt. Jene Krystalle besitzen im höchsten Grade den durchdringenden Geruch der *Asa foetida*.

Das Schwefelallyl bildet mit mehreren Schwefelmetallen eigenthümliche Sulfosalze, in denen es die Rolle der Basis zu übernehmen scheint.

Allyl-Palladiumsulfuret: 2 AllS . 3 PdS. Wird eine wässrige Auflösung von salpetersaurem Palladiumoxydul tropfenweise mit Schwefelallyl versetzt, so entsteht ein lockerer kermesbrauner Niederschlag, dessen Farbe bald heller, bald dunkler erscheint, je nachdem man verdünntere oder concentrirtere Lösungen angewandt hat. Er ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, und bildet, gewaschen und getrocknet, ein geruch- und geschmackloses Pulver, welches beim Erwärmen bis 100° den Geruch des Knoblauchöls verbreitet, bei stärkerem Erhitzen unter Entwickelung von schwefliger Säure und mit Hinterlassung von metallischem Palladium verbrennt. Rauchende Salpetersäure bewirkt eine rasche Oxydation und Bildung von Schwefelsäure. — Bei der Entstehung jenes Niederschlags scheint der Sauerstoff des Palladiumoxyduls sich auf Allyl zu übertragen, und ein Doppelsalz von salpetersaurem Palladiumoxydul mit salpetersaurem Allyloxyd zu entstehen, welches in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Es ist Wertheim nicht gelungen, dieses Salz aus der Mutterlauge abzuscheiden, aber seine Existenz gewinnt durch das leicht krystallisirbare analoge Silberdoppelsalz sehr an Wahrscheinlichkeit.

Allyl-Platinsulfuret: $AllS . PtS_2$, entsteht, wenn man die gleich zu beschreibende Doppelverbindung von Allyl-Platinsulfuret mit Allyl-Platinchlorid, mit Schwefelammonium übergiefst und unter häufigem Schütteln längere Zeit damit in Berührung lässt. Die gelbe Farbe des

Digitized by Google

ersteren geht dabei in leicht Kermesbraun über, und die Flüssigkeit enthält nachher Chlorammonium aufgelöst. Der kermesbraune Niederschlag ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich und besitzt, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, die obige Zusammensetzung. Wenn man denselben bis auf 100° erhitzt, so entweicht eine bestimmte Menge Schwefelallyl, und eine etwas dunkler gefärbte Verbindung bleibt zurück, deren Zusammensetzung durch die Formel: $5\,AllS.6\,PtS_2$ oder $3\,(AllS.PtS_2) + 2\,AllS.3\,PtS_2$ ausgedrückt werden kann. Durch stärkeres Erhitzen, bis 140°, erleidet sie keine weitere Veränderung; aber wenn die Temperatur bis 150° — 160° gesteigert wird, so entweicht eine neue Portion Schwefelallyl und man erhält eine etwas dunkler gefärbte Verbindung, welche auf 3 Aeq. Schwefelplatin 2 Aeq. Schwefelallyl enthält $= 2\,AllS.3\,PtS_2$.

Das Allyl-Platinsulfuret bildet ein eigenthümliches Doppelsalz mit Allyl-Platinchlorid: $3\,(AllS.PtS_2) + (All\ddot{C}l.Pt\ddot{C}l_2)$, welches entsteht, wenn man eine wässrige oder besser weingeistige Lösung von Platinchlorid mit Schwefelallyl versetzt. Nach Zusatz von so viel Wasser, dass sich eben eine starke Trübung zeigt, scheidet es sich bald darauf als ein reichlicher gelber Niederschlag ab, welcher dem Platinsalmiak sehr gleicht. Eine gröfsere Menge Wasser fällt dasselbe in Gestalt eines gelbbraunen harzartigen Körpers, welcher in diesem Zustande schwierig zu reinigen ist. Jene gelbe Verbindung ist in Wasser beinahe unlöslich, und auch in Alkohol und Aether, nachdem sie sich einmal abgeschieden hat, schwer löslich. Durch Waschen mit Alkohol und Wasser gereinigt, verträgt sie eine Temperatur von 100°, ohne sich zu verändern; bei stärkerem Erhitzen wird sie missfarbig und zuletzt schwarz von Schwefelplatin, welches als ein poröses Pulver zurückbleibt. Von rauchender Salpetersäure wird sie aufgelöst und rasch oxydirt. Salzsäure und Alkalien, so wie Schwefelwasserstoff verändern sie nicht. Mit Schwefelammonium verwandelt sie sich in Allyl-Platinsulfuret

Die Entstehungsweise und Zusammensetzung der beschriebenen Doppelverbindung setzt eine gleichzeitige Bildung von Allylchlorür voraus, welches in der Mutterlauge aufgelöst seyn muss. Wertheim hält es für wahrscheinlich, dass es darin mit Chlorplatin zu einem Doppelsalz verbunden ist, dessen Leichtlöslichkeit der Trennung vom beigemengten überschüssigen Platinchlorid grofse Schwierigkeiten entgegensetzt. Bei Anwendung einer sehr concentrirten alkoholischen Lösung von Chlorplatin erhielt er mehrere Male goldglänzende Krystallschuppen, die jedoch bei der geringsten Verdünnung mit Wasser augenblicklich wieder verschwanden. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass sie die vermuthete Zusammensetzung haben.

Allyl-Quecksilbersulfuret: $2\,HgS.AllS$, scheint zu entstehen, wenn man das gleich zu beschreibende Doppelsalz dieser Verbindung mit Allyl-Quecksilberchlorid durch Kali fällt und das ausgeschiedene gelbe Quecksilberoxydhydrat mit verdünnter Salpetersäure auszieht. Ob der hierbei zurückbleibende weifse Körper die obige Zusammensetzung hat, ist durch die Analyse zu bestätigen.

Beim Vermischen concentrirter alkoholischer Auflösungen von Schwefelallyl und Sublimat entsteht ein reichlicher weifser Niederschlag, welcher sich durch längeres Stehen und Zusatz von Wasser noch vermehrt; er besteht aus einem Gemenge zweier Verbindungen, von denen die eine durch Kochen mit Alkohol ausgezogen werden kann. Die darin gelöste Substanz, welche nur den kleinsten Theil des ursprünglichen Nieder-



Digitized by Google

schlages ausmacht, wird durch Zusatz einer hinreichenden Menge Wasser nach längerem Stehen fast vollständig gefällt. Sie bildet nach dem Auswaschen und Trocknen ein schweres, weifses, in Wasser unlösliches, in Aether und Alkohol schwierig lösliches Pulver, welches in directem Sonnenlichte und in höherer Temperatur geschwärzt wird. Beim Erhitzen in einer Glasröhre sublimirt Quecksilberchlorür mit metall. Quecksilber gemengt. Ihrer rationellen Zusammensetzung entspricht die Formel: (AllCl . 2 HgCl) + (AllS . 2 HgS). Durch Einwirkung von Kalilauge, welche Quecksilberoxyd fällt, scheint das erste Glied dieser Verbindung zersetzt zu werden. Der in Alkohol unlösliche Theil des obigen Niederschlages enthält dieselben Elemente in anderen Proportionen. Seine Zusammensetzung ist jedoch nicht genau ermittelt. *H. K.*

* Aloe. Die Aloe ist der eingetrocknete Saft aus den Blättern mehrerer Pflanzenspecies, welche zur Familie der Asphodeleen gehören und gröfstentheils in Südafrika einheimisch und von da nach Ost- und Westindien verbreitet sind. Ritzt man ein frisches Aloeblatt, so dass eben die Epidermis durchschnitten ist, so dringt ein anfangs farbloser oder schwach gelblicher, sehr bitterer Saft heraus, welcher sauer reagirt, rasch Sauerstoff absorbirt und sich dabei mehr und mehr braun färbt. Weiter im Innern des Blattes findet sich dieser bittere Saft nicht mehr, sondern statt dessen ein schleimiger, eiweifshaltiger. Abgesehen von der Abstammung der Blätter von verschiedenen Species, ist es schon aus dem eben Gesagten klar, dass, wenn man die Blätter bei Bereitung der Aloe einem verschiedenen Verfahren unterwirft, die Producte auch von einander abweichen müssen. In der That geht man auf mancherlei Art dabei zu Werke. Zuweilen ritzt man blofs die Blätter der lebenden Pflanze, oder aber man schneidet sie ab und lässt den Saft auslaufen, auch werden sie zerstampft und ausgepresst, oder endlich auch mit Wasser ausgekocht. Daher die verschiedenen Sorten des Handels: Sokotrinische, glänzende, Cap-, Barbados-, Leber-Aloe, von denen sich die drei ersten schon dadurch kenntlich machen, dass sie einen eigenthümlichen starken Geruch, einen gewissen Glanz und eine mehr oder weniger gelbbraune, dem Hyacinthroth sich nähernde Farbe haben, in kleinen Splittern oder an den Kanten halb durchsichtig sind und muschlig brechen, während die beiden letztern mehr opak sind, nicht so stark riechen und nicht muschlig brechen. Die Leberaloe hat eine Leberfarbe, die Barbadosaloe ist fast schwarz.

Ueber das Verhalten der Aloe gegen kaltes und heifses Wasser s. d. Art. Aloe, Aloebitter (Aloin) und Aloeharz Bd. I. p. 267 ff.

In Alkohol ist die Aloe ohne Rückstand auflöslich, nur die Leberaloe hinterlässt mehr oder weniger Unlösliches. Robiquet hat aus Sokotrinischer Aloe den Bitterstoff nach folgendem Verfahren rein darzustellen versucht. Der mit kaltem Wasser bereitete Auszug wurde zur Hälfte verdunstet und mit überschüssigem essigsauren Blei versetzt. Der entstandene Niederschlag soll, nach ihm, aus gallussaurem und ulminsaurem Blei, aus Bleialbuminat und etwas kohlensaurem und schwefelsaurem Blei bestehen. Zu der abfiltrirten Flüssigkeit wurde Ammoniak hinzugefügt und der entstandene orangengelbe, am Sonnenlichte sich ziemlich gelb färbende Niederschlag bei Luftabschluss durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit war ganz farblos und hinterliefs beim Verdunsten einen firnissartigen gelblichen Rückstand, der nun den Bitterstoff darstellt und von Robiquet Aloetin genannt wird.

Digitized by Google

Das Aloetin löst sich leicht in Wasser und Alkohol (Unterschied vom Aloin, s. d. Art.), wenig in Aether, gar nicht in Oelen, wird von Eisenoxydsalzen und essigsaurem Blei nicht gefällt. Ist bei seiner Bereitung die Luft nicht ausgeschlossen, so erhält man es als dunkelroth gefärbte Masse, die sich übrigens wie die ungefärbte verhält. Beim Glühen giebt es eine glänzende, voluminöse Kohle, die ohne Rückstand verbrennt. Robiquet giebt für seine Zusammensetzung die Formel: $C_6H_{14}O_{10}$, die jedoch nur approximativ seyn soll.

Verwandlungen der Aloe: 1) durch Chlor. Wird Chlor durch einen concentrirten, kalt bereiteten wässrigen Auszug der Aloe geleitet, so erhält man zunächst einen gelben flockigen Niederschlag, der allmälig grün wird. In diesem Zeitpunkte wird der Gasstrom unterbrochen, darauf der Niederschlag von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen, welches Salzsäure, Gyps und Oxalsäure auszieht und dann mit kaltem, zuletzt mit heifsem Alkohol behandelt, worin er sich mit Hinterlassung von Gyps und coagulirtem vegetabilischen Eiweifs auflöst. Dieser Rückstand ist oft ganz blau, wie Berlinerblau, und giebt in der Hitze Ammoniak. Beim Verdampfen der Auflösung bleibt ein chlorhaltiger Körper zurück, den Robiquet Chloraloil nennt. Derselbe wird so lange mit kaltem Alkohol behandelt, bis er farblos ist, und dann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt. Robiquet fand seine Zusammensetzung der Formel: $C_{13}ClO_6$ entsprechend. Das Chloraloil bildet leichte, seidenglänzende Nadeln, ist leicht löslich in kochendem Weingeist und Aether, fast unlöslich in den kalten Flüssigkeiten, so wie auch im Wasser; es schmilzt bei 140° und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. In einer Retorte erhitzt siedet es bei 155° und verflüchtigt sich vollständig. Von Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure wird es aufgelöst und zersetzt. Mit Kali oder Natronlauge gekocht oder mit Kalihydrat geschmolzen, giebt es Chlormetall und kohlensaures Alkali. Ammoniak löst es mit rother Farbe auf, Säuren scheiden gelbe Flocken von veränderter Zusammensetzung ab. Beim Verdampfen der ammoniakalischen Lösung erhält man Salmiak. Barytwasser giebt eine purpurrothe Lösung, die allmälig Chlorbaryum auskrystallisiren lässt.

Bei der Behandlung des unreinen Chloraloils mit kaltem Alkohol (s. oben) zieht letzterer einen Körper aus, der nach dem Verdunsten eine braune, glänzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Masse darstellt. Derselbe verhält sich gegen Basen wie eine schwache Säure und wird durch Salpetersäure unter Entwickelung stechender Dämpfe in Oxalsäure verwandelt.

Lässt man die Wirkung des Chlors weiter gehen als bis zur Bildung des gelben Niederschlags, so erhält man zuletzt aus dem Aloeauszuge nur Salzsäure, Kohlensäure und Oxalsäure.

Chloralis: $C_{10}H_4ClO$ (Robiquet). Durch Einwirkung von Chlor auf eine alkoholische Lösung von Aloe erhält man andere Producte. Zuerst wird sie dunkler, dann blass orangegelb und scheidet sich zuletzt in zwei Schichten, wovon die obere Zersetzungsproducte des Alkohols, Chloral, Salzsäure, Essigäther u. s. w. enthält, während die untere aus einem halbflüssigen, orangerothen Harze besteht, welches mit Chloral imprägnirt ist. Wird dieses Harz von Neuem in Alkohol gelöst und mit Chlor behandelt, so ist es nach einigen Tagen ganz zerstört; hält man aber mit der Gasentwickelung ein, wenn die Lösung blafsgelb geworden ist,



Digitized by Google

so erhält man einen krystallisirbaren Körper, das sogenannte Chloralis. Zur Darstellung desselben erwärmt man die blafsgelbe Lösung in einer weiten Schale auf 60—80°, und setzt zu der nach etwa zwei Stunden von einem Litre zurückbleibenden Flüssigkeit das doppelte Volum Wasser hinzu. Der dadurch entstehende reichliche, gelbe Niederschlag besteht fast ganz aus Chloralis, noch verunreinigt durch Chloral und ein orangegelbes Harz. Er wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, und dann mit Wasser gekocht. Indem sich dabei das Chloralis auflöst, entweicht Salzsäure und das beigemischte Harz scheidet sich ab. Man filtrirt durch ein nasses Filter. Beim Erkalten setzt die Flüssigkeit ein gelbes Pulver ab, welches aus mikroskopischen Nadeln von Chloralis besteht. Ein etwaiger Gehalt an Chloral wird durch Behandlung mit kleinen Mengen Aethers entfernt, dann löst man nochmals in Alkohol und lässt durch freiwillige Verdunstung krystallisiren. Robiquet erklärt die Entstehung dieses Körpers aus der gleichzeitigen Wirkung des Chlors auf Aloetin und Alkohol:

$$C_6H_{14}O_{10} + C_4H_6O_2 + Cl_6 = C_{10}H_4ClO + 11\,HO + 5\,HCl.$$

Das Chloralis ist wenig löslich in kaltem Wasser und Aether, aber leicht löslich in Alkohol und kochendem Wasser. Es schmilzt bei 70° ohne Zersetzung. Bei 180° wird es rothbraun, bei 200° zersetzt es sich und giebt ein braunes Oel, Wasser und Salzsäure. Alkalien lösen es mit brauner Farbe auf, beim Neutralisiren der Auflösung scheiden sich braune Flocken von zersetztem Chloralis ab. Durch Kochen mit fixen Alkalien erhält man Chlormetalle und kohlensaures Alkali. Von Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure wird das Chloralis leicht aufgelöst und durch sofortigen Zusatz von Wasser unzersetzt abgeschieden. Längere Einwirkung der Säure veranlasst Zersetzung.

Das orangegelbe Harz, welches sich zugleich mit dem Chloralis bildet, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Salpetersäure zersetzt es zuletzt vollständig in Kohlensäure und Ameisensäure. Beim Abdampfen der salpetersauren Lösung erhält man einen Rückstand von Gyps, einmal erhielt Robiquet auch Korksäure.

2) Durch Salzsäure. Wird Aloe mit mäfsig starker Salzsäure erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit braun, riecht nach verbranntem Kautschuk und entwickelt Gas, welches, mit Kalilauge gewaschen, aus Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff besteht. Nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat, giebt sie, mit Wasser verdünnt, einen braunen Niederschlag von Ulminsäure. Wird darauf die abfiltrirte Flüssigkeit zur Entfernung der überschüssigen Säure im Wasserbade auf die Hälfte abgedampft und alsdann wieder mit dem Fünffachen Wasser vermischt, so entsteht ein orangegelber Niederschlag, welchem Robiquet die Eigenschaften „der gereinigten Aloe“ beilegt. Diese gereinigte Aloe giebt durch Kochen mit Salzsäure keine Ulminsäure mehr.

3) Durch Salpetersäure (s. d. Art. Aloebitter, künstliches, Bd. I, pag. 268).

Die Producte, welche man durch Oxydation der Aloe mit Salpetersäure erhält, sind, nach Schunck's Untersuchung, abhängig von der Stärke der Säure und der Dauer ihrer Einwirkung. Aufser Oxalsäure können sich dabei noch drei andere Säuren bilden, nämlich Aloetinsäure, Chrysamminsäure und Chrysolepinsäure.

Wird 1 Th. *Aloe hepatica* oder *Succotrina* mit 8 Th. starker Salpetersäure gelinde erwärmt, so löst sich dieselbe zu einer dunkelbraunen, manchmal smaragdgrünen Flüssigkeit auf. Darnach tritt eine heftige

Digitized by Google

Entwickelung von Stickoxydgas ein, so dass man das Gefäfs vom Feuer nehmen muss. Wenn diese Reaction vorüber ist, so dauert bei fernerem gelinden Erwärmen die Gasentwickelung noch lange fort und es schlägt sich ein Körper in gelben Flocken aus der Flüssigkeit nieder, dessen Menge durch Verdünnung mit Wasser noch vermehrt wird. Er wird abfiltrirt und so lange mit Wasser gewaschen, bis dasselbe nicht mehr gelb, sondern tief purpurroth gefärbt abläuft. Die auf dem Filter befindliche hochgelbe Masse ist nun ein Gemenge von Aloetinsäure und Chrysamminsäure. Die saure Flüssigkeit, aus der sich das Gemenge abgeschieden, giebt beim Verdampfen eine bedeutende Quantität Oxalsäure.

Durch länger fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure auf die Aloe kann man die Chrysamminsäure fast ganz rein erhalten. Zu dem Ende bringt man, nachdem die erste heftige Gasentwickelung vorüber ist, die Flüssigkeit in eine Retorte und destillirt die vorhandene Salpetersäure ab; dann setzt man nach und nach noch 3 — 4 Th. starke Salpetersäure zu und destillirt wieder. Hierbei findet eine sehr langsame Oxydation statt; sie dauert unter Entwickelung von Stickoxydgas Tage lang fort. Ist der gröfste Theil der Salpetersäure übergegangen, so lässt sich durch Zusatz von Wasser eine grünlichgelbe Masse abscheiden, die, genauer betrachtet, fast ganz aus kleinen glänzenden Schuppen besteht. Sie wird auf einem Filter mit Wasser so lange gewaschen, bis dasselbe purpurroth gefärbt abläuft. Darnach ist sie Chrysamminsäure im fast reinen Zustande. (Vergl. Bd. II, pag. 285.)

Das letzte Oxydationsproduct der Aloe durch Salpetersäure ist die Chrysolepinsäure, die der vorigen auch zuweilen beigemischt ist. Man erhält sie nach Concentration der sauren Flüssigkeit, aus welcher sich die Chrysamminsäure abgesetzt hat, in schönen gelben, goldglänzenden Schuppen, die mit Oxalsäure gemengt sind. Durch Behandlung mit kaltem Wasser wird die letztere entfernt, dann wäscht man so lange, bis die Flüssigkeit dunkel gelbbraun abläuft. Der Rückstand ist die Chrysolepinsäure. Sie soll, nach Schunck's spätern Untersuchungen, mit der Pikrinsäure identisch seyn. (Vgl. d. Art. Chrysolepinsäure Bd. II, p. 290.)

Aus dem oben erwähnten Gemenge von Aloetinsäure und Chrysamminsäure wird erstere abgeschieden, indem man dasselbe mit kohlensaurem Kali behandelt. Die Aloetinsäure löst sich unter Verbreitung eines starken Geruchs nach Bittermandelöl oder Spiräaöl auf, die Chrysamminsäure bleibt an Kali gebunden als schwerlösliches Salz zurück. Aus der alkalischen Lösung wird die Aloetinsäure durch Salpetersäure niedergeschlagen. Diese Trennung darf nicht mit Aetzkali bewerkstelligt werden, weil dasselbe die Chrysamminsäure zersetzt und daraus ein auflösliches, braunes Zersetzungsproduct bildet, welches sich bei nachherigem Zusatz von Salpetersäure zu der Flüssigkeit mit der Aloetinsäure niederschlägt. Dieser Körper wurde früher von Schunck Aloeresinsäure genannt und auf die Weise von der Aloetinsäure geschieden, dass er zu der Flüssigkeit, welche beide enthielt, Chlorbaryum hinzufügte. Die Aloeresinsäure wurde dadurch gefällt, die Aloetinsäure blieb in Auflösung und wurde nun durch Salpetersäure abgeschieden.

Die Aloetinsäure (Aloesäure, Polychromsäure, künstliches Aloebitter): $C_{16}H_2NO_{13}$ (Schunck), ist ein gelbes, bitter schmeckendes Pulver, ohne Spur von Krystallisation. Sie löst sich in kochendem Wasser mit schöner Purpurfarbe, welche durch Zusatz von Salpetersäure in Gelb übergeht. Alkalien stellen die Purpurfarbe wieder her. Beim Erhitzen

Digitized by Google

zersetzt sie sich mit schwacher Verpuffung. Ihre Salze sind meistens sehr löslich, das Kalisalz schiefst beim langsamen Verdunsten in langen rubinrothen Nadeln an. Bei Behandlung mit starker Salpetersäure geht die Aloetinsäure in Chrysamminsäure über, dabei entsteht kein anderes Nebenproduct als Oxalsäure oder Pikrinsäure. Die Chrysamminsäure hat, nach Schunck, folgende Zusammensetzung: $C_{15}HNO_{13}$. Vergleicht man diese Formel mit der obigen der Aloetinsäure, so ergiebt sich, dass CH eliminirt werden müssen, um die Aloetinsäure in Chrysamminsäure überzuführen.

4) Durch Erhitzen. Robiquet setzte Aloe in einer Retorte einer allmälich bis zu $+260^0$ steigenden Hitze aus. Bei 75—110° ging riechendes Wasser über, welches farbloses ätherisches Oel enthielt, dann kam Wasser, sauer von Essigsäure, darauf brenzliches Oel, ähnlich dem bei der trocknen Destillation des Holzes erhaltenen, zuletzt blieb Kohle mit schwefelsaurem, phosphorsaurem, kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Kali zurück. Ammoniak liefs sich sonderbarer Weise unter den Destillationsproducten der Aloe nicht nachweisen, obwohl sie Eiweifs enthalten soll und ihr wässriges Extract, mit Kalilauge erwärmt, Ammoniak entwickelt.

5) Durch Destillation mit Aetzkalk. Beim Erwärmen eines Gemenges von Aetzkalk und Aloe im Destillationsapparate geht unter Entwicklung weifser Dämpfe und brennbarer Gase ein öliger Körper über, den Robiquet Aloisol nennt (s. d. Art.). Bei gesteigerter Hitze erhält man dieselben Producte, wie wenn Aloe für sich der trocknen Destillation unterworfen wird. *Wp.*

**Aloeresinsäure** s. Chrysolepinsäure Bd. II, S. 290 u. Chrysamminsäure (Supplement).

**Aloesäure**, syn. mit Aloetinsäure.

**Aloetin** s. Aloe (Supplement).

**Aloetinsäure** s. Chrysolepinsäure Bd. II, S. 290 u. Aloe (Supplement).

**Aloisinsäure** s. Aloisol (Supplement).

**Aloisol.** Zersetzungsproduct der Aloe beim Erhitzen mit Aetzkalk. Formel: $C_8H_6O_3$ (Robiquet).

Wenn man ein inniges Gemenge von 2 Th. Aloe und 1 Th. Aetzkalk in einem Destillationsapparate gelinde erwärmt, so tritt alsbald eine heftige Reaction ein. Es entwickeln sich weifse Dämpfe und Gase, zugleich geht bei guter Abkühlung ein öliges Product über. Durch ferneres Erwärmen darf diese Reaction nicht unterstützt werden, weil sonst der Apparat leicht zertrümmert wird. Nachdem die erste Gasentwickelung vorbei ist, kann man wieder gelinde erwärmen; der ölige Körper geht ruhig über, bis die Temperatur zur Glühhitze gesteigert ist. Dann kommen Producte, wie bei der trocknen Destillation der Aloe für sich, die man in einer andern Vorlage auffängt.

Den öligen Körper nennt Robiquet Aloisol. Man erhält nur sehr wenig davon, aus 100 Th. etwa 1 Th. Die Ergebnisse mehrerer Destillationen wurden zusammengeschüttet und einer zwölfstündigen Ruhe überlassen. Es bildeten sich hierbei zwei Schichten, von denen die obere das unreine, saure Aloisol ist, die untere aus saurem Wasser besteht.

Digitized by Google

Unter letzterem befindet sich zuweilen noch etwas grünlichgelbes, nicht flüchtiges Oel. Das Aloisol wird mit der Pipette abgenommen und mit Barytwasser geschüttelt, dann trocknet man das abgeschiedene Oel mit Chlorcalcium in verschlossenen Röhren und destillirt endlich aus dem Oelbade, wobei nur das bei 130° Uebergehende zur Analyse hinreichend rein ist. Das Destillat muss in zugeschmolzenen Röhren vor einer sonst rasch eintretenden Oxydation geschützt werden.

Das Aloisol ist eine farblose oder blassgelbe Flüssigkeit, von durchdringendem Geruche nach Kartoffelfuselöl und Bittermandelöl. Es löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Aether und Alkohol. Siedepunkt: 130°. Specif. Gewicht bei + 15° = 0,877. Selbst bei einer Kälte von — 20° wird es nicht fest. Es verhält sich wie ein Aldehyd, insofern es sich leicht an der Luft oxydirt und mit Ammoniak eine Verbindung eingeht. Man erhält dieselbe durch Einleiten von Ammoniakgas in Aloisol oder in eine Lösung desselben in Aether, welche stark abgekühlt wird. Aus der ätherischen Lösung scheidet sie sich alsbald am Boden des Gefäfses ab und stellt so einen öligen Körper dar, der in Alkohol löslich, in Wasser und Aether unlöslich ist. Nur bei einer Temperatur unter + 1 — 2° erhält er sich unzersetzt. Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein, beim Erwärmen scheidet sich Aloisol ab. Eine alkoholische Lösung von Aloisol, mit etwas Ammoniak versetzt, reducirt mit Leichtigkeit salpetersaures Silber und scheidet das Metall in einem glänzenden Spiegel auf den Gefäfswänden ab. Eben so leicht nimmt das Aloisol den Sauerstoff der Luft auf, wird dabei braun und verwandelt sich in eine Säure, die Aloisinsäure, welche schwerer ist als Wasser. Wird Aloisol im Destillationsapparate mit einer Chromsäurelösung oder mit Kupferoxyd erwärmt, so entwickelt sich Kohlensäure, und das zugleich übergehende Wasser ist milchig von Bittermandelöl, welches sich zuweilen in Tropfen abscheidet und an der Luft in Benzoesäure übergeht. Man kann sich diese Reaction folgendermafsen vorstellen: 2 Aloisol $= C_{16}H_{12}O_6 + O_6 = C_{14}H_6O_2 + 2\,CO_2 + 6\,HO$. Verdünnte Salpetersäure giebt ebenfalls Bittermandelöl, mit concentrirter findet Verpuffung statt, es bildet sich ein theerartiges Oel, welches fast ganz aus Aloisinsäure besteht und bald mit dem Geruche nach Bittermandelöl in Pikrinsäure, Oxalsäure und ein schön orangerothes Harz übergeht. Chlorwasser verwandelt das Aloisol ohne weitere Nebenproducte in Aloisinsäure.

Die Aloisinsäure ist eine dicke, braunrothe, etwas trübe, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die stark nach Bibergeil riecht und sich in allen Verhältnissen in Aether und Alkohol auflöst. Sie kocht bei + 250°, erleidet jedoch dabei eine Zersetzung. Mit Kali und Natron verbindet sie sich, ohne deren alkalische Reaction aufzuheben; die Kohlensäure vermag sie aus ihren Verbindungen nicht auszutreiben. Die Verbindungen der Säure sind alle amorph. Das Barytsalz bildet ein erdiges, weifses, schwach saures Pulver; es wird durch doppelte Zersetzung erhalten. Sämmtliche Salze werden beim Austrocknen, selbst unter der Luftpumpe, zersetzt und geben dann die Säure an Aether ab. An der Luft verharzt die Aloisinsäure leicht, deshalb geben die Analysen kein genügendes Resultat. *Wp.*

Alphaharz s. Harze Bd. III, S. 821.

Alphanwasserstoffsäure syn. mit Alphensulfid, s. Ammoniumsulfocyanür, Verwandlungen durch Erhitzen (Supplement).

Digitized by Google

Alphaorcein s. Orseille.

Alphensulfid s. Ammoniumsulfocyanür, Verwandlungen durch Erhitzen.

*Althionsäure. Unter diesem Namen hat Regnault[1]) eine Säure beschrieben, welche er aus dem von der Bereitung des ölbildenden Gases (aus 6 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Alkohol) bleibenden Rückstande erhielt, und welche gleiche Zusammensetzung mit der Aetherunterschwefelsäure besitzen soll. Der saure Rückstand wurde mit Wasser verdünnt, mit Kalkmilch gesättigt, das Filtrat abgedampft und darauf der Kalk mit Oxalsäure gefällt. Durch Neutralisation des sauren Filtrats mit Barytwasser, Fällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure und Verdampfen der neutralen Lösung, zuerst durch Wärme, hernach im Vacuum, krystallisirt das Barytsalz, welches sich von ätherunterschwefelsaurem Baryt durch seine leichtere Auflöslichkeit im heifsen Alkohol unterscheiden soll, und besonders dadurch abweicht, dass seine wässrige Lösung beim Kochen sich unter Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt und Freiwerden von Säure zerlegt und in ein leichtlösliches Barytsalz (wahrscheinlich ätherunterschwefelsauren Baryt) übergeht. Es ist Magnus nicht gelungen, aus jenen Rückständen eine Säure von den Eigenschaften der Althionsäure abzuscheiden, er erhielt immer nur Gemenge von äthionsaurem und ätherunterschwefelsaurem Baryt mit dem ätherschwefelsauren Salze. Wahrscheinlich besteht die Althionsäure aus einem Gemische von Aetherunterschwefelsäure und Aetherschwefelsäure, wodurch sowohl ihre Isomerie mit diesem, wie das erwähnte Verhalten des Barytsalzes erklärt wird.* *H. K.*

*Aluminium. Atomgewicht = 170,9, Zeichen: Al. Dies Metall wird, nach Wöhler, in Form kleiner geschmolzener Metallkugeln von der Gröfse eines dicken Nadelknopfs erhalten, wenn man Chloraluminium in das Ende einer $^1/_2$ Zoll weiten, durch einen eingeriebenen Platinstöpsel verschliefsbaren Platinröhre bringt, und bis auf geringe Entfernung davon ein mit Kaliumstücken gefülltes Platinschiffchen einführt, worauf man die Röhre allmälig zwischen Kohlen, zuletzt bis zum Glühen erhitzt. Auch kann man sich dazu mit gleichem Erfolge zweier Schmelztiegel von verschiedener Gröfse bedienen, von denen der kleinere, welcher in dem gröfseren steht, Kaliumstücke enthält, während der Zwischenraum mit einem dem angewandten Kalium gleichen Volumen Chloraluminium gefüllt ist. Das Ganze wird alsdann, wohl bedeckt, zwischen Kohlen erhitzt, und nach dem Erkalten in ein Glas mit Wasser getaucht. Nach Auflösung des gebildeten Chlorkaliums bleibt das Aluminium auf dem Boden des Gefäfses in Form eines grauen Metallpulvers zurück, welches aus lauter kleinen mikroskopischen Metallkügelchen besteht, unter denen sich auch viele gröfsere bis zur Gröfse eines starken Stecknadelknopfs befinden.

Das Aluminium besitzt in diesem geschmolzenen Zustande folgende Eigenschaften: Es hat die Farbe und den Glanz des Zinns, ist sehr geschmeidig und lässt sich zu den dünnsten Plättchen ausschlagen. Sein specifisches Gewicht beträgt ungefähr 2,6. Es ist leicht schmelzbar; nach Poggendorff und Riefs magnetisch, positiver als Platin, Silber,

[1]) Annales de Chimie et de Phys. T. 65. p. 98.

Digitized by Google

Kupfer, Wismuth, Nickel, Antimon, negativer als Blei, Zinn, Eisen, Cadmium, Zink; ein ausgeplattetes Stück kann in einer Perle von Borax oder Phosphorsalz vor dem Löthrohr zu einer Kugel zusammengeschmolzen werden, wobei es sich jedoch allmälig oxydirt und zuletzt völlig verschwindet. An der Luft behält es seinen Metallglanz unverändert bei. Im Sauerstoff bis zum anfangenden Schmelzen erhitzt, wird es nur oberflächlich oxydirt; wenn man es aber vor dem Löthrohr rasch bis zum starken Glühen bringt, so verbrennt es ähnlich wie Zinn mit hellem weifsen Lichte, wobei die Thonerde im geschmolzenen Zustande erhalten wird. Ueber sein Verhalten gegen Wasser und die Alkalien s. Bd. I. S. 271.

Blei und Silber werden selbst aus den sauren Auflösungen ihrer Salze durch metallisches Aluminium nicht gefällt, dagegen scheidet es Blei und selbst Zinn aus der Auflösung von Bleioxyd oder Zinnoxydul in Kali, letzteres in glänzenden Nadeln aus. In einer ammoniakalischen Lösung von Silberoxyd überzieht es sich mit einer Vegetation von metallischem Silber, die sich nachher als compacte Massen in blanken Platten davon ablösen lässt. Nur Kupfer wird aus der Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd durch Aluminium metallisch gefällt. *H. K.*

**Aluminium, Bestimmung desselben.** Zur quantitativen Bestimmung des Aluminiums wird dasselbe stets als Oxydhydrat und zwar in den meisten Fällen durch Ammoniak gefällt. Der filtrirte Niederschlag bedarf wegen seiner voluminösen Beschaffenheit eines sehr lange anhaltenden Auswaschens, am besten mit kochendem Wasser. Er wird alsdann geglüht und als Oxyd gewogen. Die grofse Begierde, womit die geglühte Thonerde Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, setzt der genauen Wägung Schwierigkeiten entgegen. Um den dadurch verursachten Fehler möglichst zu vermeiden, ist es zweckmäfsig, die Thonerde vor dem Wägen einer sehr hohen Temperatur auszusetzen, da bekanntlich die stark geglühte Thonerde jene Fähigkeit in weit geringerem Grade besitzt, als die schwach geglühte. Eine sehr heftige Glühhitze anzuwenden ist namentlich auch dann nothwendig, wenn die Fällung des Thonerdehydrats aus einer Schwefelsäure haltigen Flüssigkeit geschah, weil hierbei stets ein basisches Thonerdesalz niederfällt, welches nicht durch einen Ueberschuss an Ammoniak zersetzt, aber beim heftigen Glühen zerlegt wird, indem die Schwefelsäure entweicht. Bei der Fällung der Thonerde mit Ammoniak ist zu beachten, dass der erzeugte Niederschlag in einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht absolut unlöslich ist, und dass um so mehr davon gelöst bleibt, wenn man eine verdünnte und an Ammoniaksalzen arme Flüssigkeit anwendet. Wenn es daher die Umstände gestatten, so fällt man es am liebsten mit kohlensaurem Ammoniak, oder noch zweckmäfsiger mit Schwefelammonium, von welchem letzteren die Thonerde, nach **Malaguti** und **Durocher**, am vollständigsten niedergeschlagen wird. Kohlensaures Natron ist wegen der Schwierigkeit, dasselbe aus dem Niederschlage auszuwaschen, zur Fällung nicht anwendbar.

Da die Thonerde aus ihren neutralen und sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff nicht niedergeschlagen wird, so lässt sie sich durch dies Agens leicht von den dadurch fällbaren Metallen trennen. Auch von Zinkoxyd wird es dadurch am besten befreit, dass man beide an Essigsäure bindet und durch die Auflösung Schwefelwasserstoff hindurchleitet, wodurch das Zinkoxyd vollständig niederfällt.

Um die Thonerde in Flüssigkeiten zu bestimmen, welche Eisenoxyd,

Digitized by Google

Kalk- und Talkerde enthält, verfährt man auf die Weise, dass man beide nach Zusatz einer hinreichenden Menge Chlorammonium mit Ammoniak fällt, rasch filtrirt und auswäscht. Der Niederschlag, welcher aufser Thonerde und Eisenoxyd auch noch mehr oder weniger Talkerde (in chemischer Verbindung mit Thonerde) enthält, wird noch feucht vom Filter genommen, der am Filter haftende Rest mit verdünnter Salzsäure gelöst, und beides zusammen in einer Porcellanschale oder besser in einem Platintiegel mit überschüssiger Kalilauge eine Zeit lang zum Kochen erhitzt. Die Thonerde bleibt dabei in der Kalilauge gelöst, während die Magnesia und Eisenoxyd — letzteres, wenn seine Menge beträchtlich ist, gewöhnlich noch mit einer geringen Menge Thonerde vermischt, welche man nur durch wiederholte ähnliche Behandlung ausziehen kann — zurückbleiben. Die Kaliflüssigkeit wird dann zur Fällung der aufgelösten Thonerde durch Salzsäure neutralisirt und darauf durch Ammoniak gefällt. Weniger zweckmäfsig ist es, die alkalische Flüssigkeit durch Salmiak zu fällen, wegen der beträchtlichen Menge des dabei frei werdenden Ammoniaks, welches einen Theil der Thonerde in Auflösung hält. Vom Nickeloxyd und Kobaltoxyd kann die Thonerde nicht durch Kochen mit Kalilauge befreit werden, weil die unlöslichen Metalloxyde dabei stets mehr oder weniger Thonerde zurückhalten. Sie lassen sich aber durch Schmelzen mit Kalihydrat in einem Silbertiegel trennen, wenn man die geschmolzene Masse nachher im Wasser auflöst, wobei das Kobalt- und Nickeloxyd frei von Thonerde, jedoch kalihaltig zurückbleiben. Eine andere sehr zweckmäfsige Methode, die Thonerde von den beiden letzten Oxyden, wie ferner von Zinnoxyd, Manganoxydul, der Kalkerde und Magnesia zu trennen, besteht darin, dass man die gemeinschaftliche Lösung mit geschlämmtem kohlensauren Baryt in der Kälte behandelt, welcher die Thonerde, gleich dem Eisenoxyd, vollständig niederschlägt. Die Trennung der Thonerde vom Baryt lässt sich am leichtesten durch Schwefelsäure bewirken. Ueber das Verfahren, die Thonerde von der Beryllerde, Yttererde und Thorerde zu trennen, vergleiche man Beryllium, Yttrium und Thorium, Bestimmung derselben.

Bei quantitativen Bestimmungen der Thonerde ist die kürzlich von H. Rose gemachte Beobachtung zu berücksichtigen, dass sich die Erde beim Glühen mit Salmiak sehr leicht als Chloraluminium verflüchtigt. Dieses Verhalten bietet vielleicht ein sehr leichtes Mittel dar zur Trennung der Thonerde von anderen Oxyden, mit denen sie gemeinschaftlich gefällt und gewogen ist. *H. K.*

**Aluminiumfluorid.** Das wasserfreie Salz: $Al_2F_3$ ist bis jetzt nicht bekannt. Durch Auflösen von Thonerdehydrat in Flusssäure und Verdampfen wird ein wasserhaltiges Salz in Form eines zähen Syrups erhalten, der nach völligem Austrocknen eine dem arabischen Gummi ähnliche gelbliche, gesprungene, feste Masse darstellt, die sich im Wasser anfangs wenig verändert, hernach jedoch vollständig auflöst. Die Lösung greift das Glas an. Ein basisches Aluminiumfluorid entsteht, wenn man das vorige Salz glüht, oder durch Digestion der wässrigen Auflösung desselben mit Thonerdehydrat; es bildet nach dem Eindampfen dieser Lösung eine durchscheinende Gallerte, die zu einer gelblichen, gummiartigen Masse eintrocknet.

Das Aluminiumfluorid bildet mit den Fluorverbindungen anderer Metalle eigenthümliche, zum Theil krystallisirende Doppelsalze:

Digitized by Google

Ammonium-Aluminiumfluorid wird durch Digestion von Thonerdehydrat mit Fluorammonium erhalten, wobei ein Theil des Ammoniaks entweicht. Es bildet eine durchscheinende der Kieselsäure ähnliche gallertartige Masse, die nach dem Trocknen ein weifses in Wasser lösliches, aber in Ammoniak sowohl wie in Fluorammonium oder Fluoraluminium unlösliches Pulver darstellt. Beim Erhitzen entweicht zuerst Ammoniak, dann saures Fluorammonium, und basisches Aluminiumfluorid bleibt zurück.

Kalium-Aluminiumfluorid: $3\,KF.Al_2F_3$, scheidet sich als ein gelatinöser in Wasser schwer löslicher Niederschlag aus, wenn man eine Auflösung von Fluoraluminium in Fluorkalium tropft, so dass letzteres im Ueberschuss bleibt. Wenn man umgekehrt Fluorkalium in überschüssiges Fluoraluminium tropft, so fällt die der vorigen im Aeufseren sehr ähnliche Verbindung: $2\,KF.Al_2F_3$ nieder.

Bemerkenswerth ist das Verhalten des sauren Fluorkaliums gegen Thonerdehydrat. Wird letzteres mit einer verdünnten Auflösung des sauren Fluorkaliums im Ueberschuss digerirt, so entsteht ein auflösliches Salz mit dem den Thonerdesalzen eigenthümlichen Geschmack. Auf Zusatz von mehr Thonerdehydrat fällt zuerst das Doppelsalz $2\,KF.Al_2F_3$ nieder, und in der Flüssigkeit bleibt neutrales Fluorkalium zurück. Wird alsdann der Niederschlag mit der darüberstehenden Flüssigkeit gekocht, so verwandelt er sich in die andere Verbindung: $3\,KF.Al_2F_3$. Ist endlich Thonerdehydrat im Ueberschuss vorhanden, so entsteht ein basisches unlösliches Doppelsalz, und die Flüssigkeit wird alkalisch von frei gewordenem Aetzkali.

Kupfer-Aluminiumfluorid: $CuF.Al_2F_3$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in blass blaugrünen, prismatischen Krystallen. Durch Ammoniak wird aus der Lösung eine Verbindung von Kupferoxyd und Thonerde gefällt, woraus das Ammoniak das Kupferoxyd nicht auszuziehen vermag.

Natrium-Aluminiumfluorid: $3\,NaF.Al_2F_3$, entsteht unter denselben Bedingungen wie das Kalisalz, ist im Wasser beinahe unlöslich. Es kommt im Mineralreich als weifse, krystallinische Masse vor und hat als solche den Namen Kryolith (s. d.) erhalten. Wird Thonerdehydrat mit neutralem Fluornatrium digerirt, so entsteht unter Bildung eines unlöslichen basischen Fluoraluminiums freies Aetznatron, wovon die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt.

Nickel-Aluminiumfluorid krystallisirt aus einer Mischung der wässrigen, sauren Lösung seiner beiden Bestandtheile in langen apfelgrünen Nadeln, die sich langsam, aber vollkommen in Wasser auflösen.

Zink-Aluminiumfluorid: $ZnF.Al_2F_3$, wird wie das Nickelsalz erhalten, schiefst in langen nadelförmigen, farblosen, in Wasser löslichen Krystallen an. *H. K.*

Aluminiumoxyd, Thonerde, Alaunerde. Formel: $Al_2O_3$, Atomgewicht = 642. Die Thonerde bildet einen in gröfster Verbreitung und zugleich in grofser Menge vorkommenden Bestandtheil der festen Erdrinde. Sie findet sich hauptsächlich in Verbindung mit Kieselerde und andern kieselsauren Salzen im Feldspath, Glimmer und den mächtigen Thonablagerungen, welche zu den Porcellan- und Töpferwaaren die ausgedehnteste Benutzung erhalten, ferner im Thonschiefer

Digitized by Google

Alaunschiefer und Alaunstein, im letzteren als basisch schwefelsaure Thonerde. Sie macht ferner einen nie fehlenden Hauptbestandtheil der Ackererde aus, in welche sie durch Verwitterung Thonerde führender Gebirgsarten übergegangen ist. Die Thonerde findet sich aufserdem, wiewohl in geringer Verbreitung, krystallisirt als Korund, und mit Spuren von Chrom als Rubin, oder als Sapphir, der seine blaue Farbe vielleicht einer geringen Beimengung von Kobalt verdankt.

Man erhält das Aluminiumoxyd als weifse, amorphe Substanz beim Verbrennen das Aluminiums in der Luft oder im Sauerstoff, ferner durch Glühen des Thonerdehydrats oder des Ammoniakalauns (s. Alaun). Im ersten Falle bildet sie eine ziemlich harte zusammengesinterte Masse, welche am Stahle Funken giebt; die durch nicht zu heftiges Glühen des Hydrats erhaltene Thonerde ist ein leichtes zart anzufühlendes Pulver, welches nach anhaltendem, starkem Glühen ebenfalls zusammensintert. Sie zeichnet sich durch grofse Feuerbeständigkeit aus; erst in der Flamme des Knallgasgebläses schmilzt sie zu einem wasserhellen Glase, welches sich aber nicht wie die geschmolzene Kieselerde in Fäden ziehen lässt. Beim Erkalten erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse, welche Glas und selbst Quarz und Topas ritzt. Gaudin benutzte dies Verhalten zuerst zur Darstellung der künstlichen Rubine. Wenn man nämlich mit einigen Tropfen einer Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali befeuchtetes Thonerdehydrat, zu einer dünnen Schicht auf einem Uhrglas ausbreitet und trocknet, während man die dabei entstehenden Risse und Sprünge immer wieder mit frischem Thonerdehydrat ausfüllt, und ein auf diese Weise erhaltenes compactes Stück nach dem völligen Austrocknen in die Flamme des Marcet'schen Gebläses bringt, so schmilzt es zuerst an den Kanten zu rubinrothen Kugeln, die nach dem Erkalten die Farbe, Härte, Spaltbarkeit und das specifische Gewicht, so wie die Zusammensetzung des natürlichen Rubins besitzen.

Gleich der Kieselerde, dem Chromoxyd u. a., kommt die Thonerde sowohl im freien Zustande, wie auch in ihren Verbindungen in zwei allotropischen Modificationen vor, die sich durch ihr abweichendes Verhalten gegen Säuren wesentlich von einander unterscheiden. Der ersten Modification gehört das durch schwaches Glühen des Thonerdehydrats erhaltene Oxyd an. Es bildet in diesem Zustande ein geruch- und geschmackloses, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches, aber von concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure lösliches zartes, lockeres Pulver. Auch durch Behandlung mit kochender Kalilauge, nicht durch Ammoniak, wird es gelöst. Es findet sich in dieser Modification im Gibbsit, den zeolithartigen Fossilien u. a.

In dem Grade, als die Thonerde einer höhern Temperatur ausgesetzt wird, nimmt ihre Auflöslichkeit in Salzsäure ab, dagegen ihre Härte und specifisches Gewicht zu.

Die geschmolzene Thonerde, so wie der Korund, Sapphir und Rubin sind in Salzsäure absolut unlöslich. Ihr specifisches Gewicht beträgt 3,9 bis 4,0. Die Thonerde kann aus dieser unlöslichen Modification nur durch Schmelzen der fein gepulverten Substanz mit Aetzkali im Silbertiegel, oder durch Glühen mit zweifach-schwefelsaurem Kali wieder in den auflöslichen Zustand versetzt werden.

Die Thonerde nimmt besonders dann, wenn sie nicht zu stark geglüht ist, mit grofser Begierde Feuchtigkeit aus der Luft auf bis zu 15 Procent ihres Gewichts, ohne damit eine chemische Verbindung einzugehen,

Digitized by Google

und hält dieselbe so hartnäckig zurück, dass es einer schwachen Rothglühhitze bedarf, um sie vollständig auszutreiben. Das stark geglühte Oxyd besitzt diese Eigenschaft in viel geringerem Grade. *H. K.*

Beim Glühen der Thonerde in einer Atmosphäre von Salmiak verflüchtigt sie sich nach H. Rose fast vollständig als Chloraluminium, und zwar um so leichter, wenn die Thonerde vorher keiner zu hohen Temperatur ausgesetzt war. Schwefelsaure Thonerde-Kali wird unter denselben Verhältnissen in schwefelsaures Ammoniak, welches sich verflüchtigt, und die nicht flüchtige Doppelverbindung von Chloraluminium mit Chlorkalium zerlegt.

Aluminiumoxydhydrat, Thonerdehydrat. — Die Thonerde verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Wasser. In Verbindung mit 1 At. Wasser = $Al_2O_3.HO$, findet sie sich in der Natur als Diaspor (s. d.). Dies Mineral unterscheidet sich von dem künstlich dargestellten Thonerdehydrat durch seine Unlöslichkeit in Säuren; es bleibt selbst in kochender Schwefelsäure unverändert und verliert sein Hydratwasser erst bei einer Temperatur von 360°.

Thonerdehydrat mit 3 At. Wasser, = $Al_2O_3.3\,HO$, bildet den Gibbsit (s. d.), und schlägt sich als voluminöse gallertartige Masse nieder, wenn man eine verdünnte Lösung von salzsaurer oder salpetersaurer Thonerde mit überschüssigem Ammoniak in der Wärme fällt, den Niederschlag auswäscht und trocknet. Beim Fällen der schwefelsauren Thonerde oder einer Alaunlösung mit Ammoniak entsteht, auch wenn man von letzterem einen Ueberschuss anwendet, ein basisches Salz, welches durch Auswaschen nicht ausgezogen werden kann. Will man daher Alaun zur Darstellung des reinen Thonerdehydrats benutzen, so muss man ihn, nach wiederholtem Umkrystallisiren vom Eisenoxyd befreit, zuerst mit kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron fällen, den Niederschlag, dem auch nach längerem Auswaschen immer noch mehr oder weniger von dem Fällungsmittel anhängt, in Salzsäure lösen, und die Flüssigkeit dann wieder mit überschüssigem Ammoniak präcipitiren. Der voluminöse, durchsichtige Niederschlag schrumpft beim Trocknen zu einer bald undurchsichtigen weifsen, zerreiblichen, bald zu einer hell durchscheinenden Masse zusammen, die mit Wasser zu einem zähen Teige zergeht. Es ist geruch- und geschmacklos, getrocknet stark an der Zunge hängend, in Säuren leicht, im Wasser vollkommen unlöslich, und verliert sein Hydratwasser erst beim anfangenden Glühen unter bedeutender Verringerung seines Volumens.

Eine zweite Modification des Thonerdehydrats von der nämlichen Zusammensetzung entsteht, nach v. Bonsdorff, wenn man eine gesättigte Lösung jenes Hydrats in Kalilauge der Luft aussetzt, oder auch in verschlossenen Flaschen aufbewahrt. Nach einiger Zeit setzen sich daraus an den Wänden des Gefäfses kleine Krystallkörnchen ab, welche sich nachher zu einer zusammenhängenden Rinde vereinigen, oder sich warzenförmig gruppiren. Durch Auswaschen mit Wasser lassen sich diese Krystalle leicht von allem noch anhängenden Kali befreien. Sie sind in kalten Säuren fast unlöslich, und werden von kochender Salzsäure und heifser Schwefelsäure nur langsam aufgelöst.

Das Thonerdehydrat besitzt im hohen Grade die Eigenschaft der sogenannten Flächenanziehung, besonders gegen Pflanzenfarben und organische Materien überhaupt. Wenn man sie mit Auflösungen vegetabilischer

Digitized by Google

Farbstoffe digerirt, so schlägt sie dieselben, vorausgesetzt, dass man sie in hinreichender Menge anwendet, gleich wie die Kohle, vollständig auf sich nieder und hinterlässt eine klare ungefärbte Flüssigkeit. Durch bloſses Auswaschen mit Wasser können ihr diese Farbstoffe nicht mehr entzogen werden. Auf jener Eigenschaft beruht ihre Benutzung zur Bereitung von Lackfarben (s. d.). *H. K.*

Aluminiumoxydsalze. Die Thonerde ist eine schwache Salzbasis, sie verbindet sich nicht bloſs mit Säuren, sondern auch mit stärkeren Basen zu eigenthümlichen Salzen, worin sie die Rolle der Säure übernimmt. In den letzteren beträgt die Zahl der Sauerstoffatome der Thonerde in der Regel das Dreifache von dem der stärkeren Basis. Wir bezeichnen sie mit dem Namen „Aluminate". Mehrere derselben kommen krystallisirt im Mineralreiche vor. Das Zinnoxydaluminat bildet das unter dem Namen Gahnit bekannte Fossil, das Magnesiaaluminat den Spinell. Sie sind, die Verbindungen der Thonerde mit den Alkalien ausgenommen, fast alle unlöslich im Wasser, und bald mehr, bald weniger löslich in Säuren.

In den neutralen Salzen, welche die Thonerde mit den Säuren bildet, sind auf 1 Atom Basis 3 Atome Säure enthalten. Die auflöslichen neutralen Verbindungen röthen Lackmuspapier und besitzen durchweg einen eigenthümlichen zusammenziehenden, halb säuerlichen, halb süſslichen Geschmack. Sie werden durch Glühen zersetzt; selbst das schwefelsaure Salz verliert durch starkes Glühen seine Schwefelsäure und lässt Thonerde zurück. Die unlöslichen Salze bilden weiſse, meist gallertartige, sehr voluminöse Niederschläge, welche sich im ungeglühten Zustande leicht in Salzsäure lösen. Die meisten der in der Natur vorkommenden unlöslichen Thonerdesalze, namentlich die Thonerdesilikate, und ihre Doppelsalze sind in Säuren unlöslich; sie können aber durch Zusammenschmelzen mit Kalihydrat oder kohlensaures Natron aufgeschlossen werden; die Thonerde geht dabei in die auflösliche Modification über. — Charakteristisch ist die Eigenschaft der schwefelsauren Thonerde, sich mit den schwefelsauren Alkalien zu Doppelsalzen zu vereinigen, die wir unter der allgemeinen Bezeichnung „Alaune" zusammenfassen. Sie zeichnen sich durch eine groſse Beständigkeit und ihre ungemeine Krystallisationsfähigkeit von allen übrigen Thonerdesalzen aus. — Die Thonerde und besonders das schwefelsaure Salz hat ferner eine groſse Neigung, basische Salze zu geben. Bei der Fällung irgend eines ihrer Salze mit Ammoniak oder kohlensaurem Natron schlägt sich daher, so lange das Fällungsmittel nicht im Ueberschuss angewandt wird, immer basisch schwefelsaure Thonerde nieder, welche auch durch einen Ueberschuss von Ammoniak nicht zerlegt wird. Basisches Chloraluminium oder salpetersaure Thonerde sind indessen weit weniger beständig; sie werden durch Behandlung mit einem Ueberschuss von Ammoniak in reines Thonerdehydrat verwandelt, weshalb man sich zur Fällung desselben, wenn es auf absolute Reinheit ankommt, der salzsauren oder salpetersauren Lösung bedient. Kaustisches Kali, Natron und Barytwasser fällen die Thonerdesalze meist gelatinös; diese Niederschläge sind in einem Uebermaafse der Fällungsmittel leicht und vollkommen löslich, indem dabei lösliche Kali-, Natron- oder Barytaluminate gebildet werden. Aus dieser Auflösung wird die Thonerde weder durch Verdünnen mit Wasser, noch durch Kochen der verdünnten Flüssigkeit gefällt, wodurch sie sich von der Beryllerde unterscheidet. Ammo-

Digitized by Google

niaksalze schlagen sie dagegen unverändert und vollständig daraus nieder. Die Thonerde besitzt keine Verwandtschaft zur Kohlensäure, daher durch Fällung der auflöslichen Thonerdesalze mit den kohlensauren Alkalien nur Thonerdehydrat gebildet wird, welches im Uebermaafse des Fällungsmittels unlöslich ist, und Kohlensäure entweicht. Auch durch Behandlung derselben mit kohlensaurem Baryt wird die Thonerde gleich dem Eisenoxyd schon in der Kälte vollständig niedergeschlagen. Schwefelwasserstoff bringt damit keine Fällung hervor; aber Schwefelammonium erzeugt einen Niederschlag nicht von Schwefelaluminium, sondern von Thonerdehydrat, indem es dem aufgelösten Thonerdesalz die Säure entzieht. Phosphorsaures Natron bewirkt in den neutralen Thonerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von phosphorsaurer Thonerde, welche in einem Uebermaafs des Fällungsmittels unlöslich ist, aber wie das Thonerdehydrat sich leicht in Kalilauge löst, und daraus durch Ammoniaksalze wieder als phosphorsaures Salz gefällt wird. Oxalsäure oder oxalsaures Kali und Kaliumeisencyanid fällen die Thonerde nicht, auch Blutlaugensalz erzeugt nicht sogleich einen Niederschlag; erst nach einiger Zeit bildet sich eine starke, lange suspendirt bleibende Fällung. Die Thonerdesalze, wie die reine Thonerde haben die Eigenschaft, beim Erhitzen vor dem Löthrohr, nachdem man sie zuvor mit einem Tropfen von salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet hat, eine intensive und schön blaue Färbung anzunehmen, die beim Kerzenlicht schmutzig violett erscheint. Manche Oxyde, wie Eisenoxyd, verhindern jedoch mehr oder weniger die Entstehung dieser Farbe, oder lassen sie wenigstens minder schön erscheinen. *H. K.*

Aluminiumsulfocyanid: Durch Behandlung von Thonerdehydrat mit Schwefelcyanwasserstoffsäure entsteht ein in Wasser lösliches Salz, welches sich beim Abdampfen zersetzt, indem Schwefelcyanwasserstoffsäure verdunstet, und Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure sich an den Wänden des Gefäfses absetzt. Aus der rückständigen Salzmasse zieht Wasser noch einen Theil des unzersetzten Salzes aus. Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure und ein basisches Salz bleiben ungelöst. *H. K.*

Aluminiumsulfuret: $Al_2S_3$, entsteht nicht durch Destillation von Schwefel und Aluminium, aber beide vereinigen sich unter lebhaftem Erglühen, wenn man Schwefel auf stark glühendes Aluminium fallen lässt. Es bildet eine schwarze zusammengesinterte, halbmetallische Masse, welche unter dem Polirstahl eisenschwarzen Metallglanz annimmt. Auf die Zunge gebracht erregt es ein Gefühl von Wärme und einen stechenden Geschmack von Schwefelwasserstoff. Von Wasser wird es unter lebhafter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Thonerde zersetzt. An der Luft erleidet es eine ähnliche Zersetzung; es schwillt nach und nach auf, und zerfällt dabei zu einem grauweifsen Pulver. *H. K.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| Amabrophenese | syn. m. | Bromanilin | s. Anilin (Suppl.). |
| Amabrophenise | „ „ | Bibromanilin | |
| Amabrophenose | „ „ | Tribromanilin | |
| Amachlobrophenose | „ „ | Chlorobibromanilin | |
| Amachlophenese | „ „ | Chloranilin | |
| Amachlophenise | „ „ | Bichloranilin | |
| Amachlophenose | „ „ | Trichloranilin | |

Digitized by Google

*** Amalgam.** In neuester Zeit hat Pettenkofer[1]) ein Kupferamalgam untersucht, welches die Pariser Zahnärzte zum Plombiren hohler Zähne benutzen, es enthält 30 Theile Kupfer auf 70 Theile Quecksilber. Es besitzt die Eigenschaft durch langes Stofsen und Kneten weich zu werden und eine Consistenz und Bildbarkeit wie magerer Thon anzunehmen, während es, in Ruhe gelassen, nach einigen Stunden bald schneller, bald langsamer, je nachdem es reicher oder ärmer (25—33 Proc.) an Kupfer ist, zu einer harten krystallinischen Masse erstarrt, die sich pulvern lässt und einen körnig krystallinischen Bruch besitzt. Es ist härter als Bein, und man kann damit in Zinn graviren. Beim Erwärmen schwillt es auf, es zeigen sich kleine Quecksilbertropfen auf der Oberfläche, die sich aber beim Erkalten wieder in die Masse ziehen. Am leichtesten erhält man es in dem bildbaren Zustande, wenn man die erwärmten Stücke im Mörser so lange reibt, bis sie ganz zu einer schmierigen Masse geworden sind. Es besitzt fast das gleiche specifische Gewicht im festen wie im erweichten Zustande, zieht sich sonach beim Erhärten nicht zusammen und füllt daher die Höhlungen, in welche man es weich eindrückt, nach dem Erkalten luftdicht aus.

Man kann es dadurch bereiten, dass man 1 Theil Quecksilber, mit dem gleichen Gewicht Schwefelsäurehydrat übergiefst und so lange in einer Porcellanschale bis zum Kochen der Säure erhitzt, bis alles Quecksilber in schwefelsaures Salz verwandelt ist. Aus 3 Th. reinem Kupfervitriol, in seinem 6fachen Gewicht Wasser gelöst und mit $^1/_3$ Theil seines Gewichts Schwefelsäure versetzt, wird darauf durch Eisen alles Kupfer ausgefällt, dasselbe gut abgewaschen und mit dem Krystallbrei des Quecksilbersalzes in einer geräumigen, bis zur Hälfte mit heifsem Wasser gefüllten Reibschale gemengt, worin man es etwa eine halbe Stunde lang reibt. Man erneut darauf das Wasser so lange, als es noch schwefelsaures Kupferoxyd aufnimmt. Das Amalgam wird hierauf abgetrocknet, noch einige Zeit trocken gerieben, geknetet und, in kleine Brode geformt, der Ruhe überlassen, woauf es nach wenigen Stunden erhärtet. Nach etwa 48 Stunden hat es jedoch erst den höchsten Grad von Härte erreicht, dessen es fähig ist.

Noch leichter erhält man das Amalgam nach Angabe der Redaction der Annalen der Chemie und Pharmacie, wenn man das auf oben beschriebene Weise erhaltene Kupferpulver mit salpetersaurem Quecksilberoxydul befeuchtet, darauf mit heifsem Wasser übergiefst und durch Reiben die hinreichende Menge Quecksilber incorporirt die anfangs pulvrige Masse erlangt unter dem Drucke des Pistills bald die gewünschte weiche Consistenz.

Dieses Amalgam, welches mancher Anwendung fähig ist und ein interessantes Beispiel dazu liefert, dass auch Metalle oder Metallgemische in zweierlei Zuständen, ähnlich dem weichen, zähen, elastischen und dem krystallinischen Schwefel vorkommen, hat diese letztere Eigenschaft mit dem Silberamalgam, welches viel Quecksilber enthält, gemein, bei wenig Quecksilber ist das Amalgam sehr krystallinisch und wird dann auch durch Reiben nicht teigig. Längst bekannt ist diese Eigenschaft von dem Zinnamalgam, wenn dies auch erst langsamer vollkommen erhärtet. Die Methode der Spiegelbelegung ist bekannt und das völlige Erhärten des

---

[1]) Bayr. Gel. Anz. 1848 Nr. 181. u. Liebig's Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 70. S. 344.

Digitized by Google

Zinnamalgams nach einigen Wochen eine nicht zu übersehende Thatsache. Kratzt man von einem alten Spiegel die Belegung ab, so ist sie völlig pulvrig, reibt man sie einige Zeit unter Wasser, so wird sie bald klümprig, und haftet etwas zusammen. Ein unbedeutender Zusatz von Quecksilber macht sie bildsam; man bedarf dazu noch weniger Quecksilber, wenn man sie einige Mal trocken bis zum Schmelzen erwärmt, wobei sie sich eben so wie das Kupferamalgam aufbläht, und dann wieder unter Wasser reibt, bis sie bildsam wird. Reibt man Stanniol mit Quecksilber zusammen, bindet das Amalgam in Handschuhleder, presst das überschüssige Quecksilber so kräftig als möglich aus, erwärmt trocken, reibt unter Wasser längere Zeit und wiederholt das Verfahren, so erhält man eine bildsame Masse, die ebenfalls nach einigen Tagen hart wird. Die Pariser Zahnärzte verkaufen auch diese zu sehr hohem Preise, sie bietet den Vortheil, dass sie nicht schwarz in den Zähnen wird wie das Kupferamalgam. Sie verschliefst eben so hermetisch wie dieses Glasröhren, in welche man einen Propfen davon eindrückt. Ein kleiner Zusatz von Silberamalgam macht sie viel weniger bildsam, man muss dann mehr Quecksilber nehmen, aber die Masse erstarrt dennoch weit schneller. Beide Amalgame besitzen die Eigenschaft, dass wenn man sie öfter durch Reiben in den weichen Zustand versetzt, sie nachher schneller erhärten. *V.*

## Amaphenase syn. mit Anilin.

**Amarin** — Benzolin (Fownes), Pikramin (Berzelius) — fast gleichzeitig von Laurent und Fownes entdeckte, aus dem Hydrobenzamid künstlich dargestellte organische Basis. Formel: $C_{42}H_{18}N_2$.

Zusammensetzung (Laurent, Fownes):

| | | | |
|---|---|---|---|
| 42 Aeq. | Kohlenstoff . . . . . | 3150 . . | 84,6 |
| 18 „ | Wasserstoff . . . . . | 225 . . | 6,0 |
| 2 „ | Stickstoff . . . . . | 350 . . | 9,4 |
| 1 Aeq. | Amarin | 3725 | 100,0. |

Das Amarin ist isomer mit dem Hydrobenzamid (s. d.), und entsteht aus diesem auf ähnliche Weise, wie das Furfurin aus dem Furfurolamid, wahrscheinlich durch Umsetzung seiner Elemente. wenn man es anhaltend mit verdünnter Kalilauge kocht. Das Hydrobenzamid verwandelt sich dabei, ohne an Gewicht zu verlieren, nach und nach in eine geschmolzene Masse, die nach dem Erkalten einen harzähnlichen, harten Kuchen bildet, welcher härter und weniger schmelzbar ist, als geschmolzenes und wieder erstarrtes Hydrobenzamid (Fownes nahm während des Kochens einen schwachen Geruch nach Bittermandelöl wahr). Aus diesem Kuchen, welcher aus unreinem Amarin besteht, kann man es durch Auflösen in Säuren, Entfärben mit Thierkohle, Krystallisation und durch Fällung des in heifsem Wasser wiederaufgelösten Salzes mit Ammoniak rein erhalten (Fownes). — Nach Laurent bildet sich jene Basis auch direct aus dem reinen Bittermandelöl, wenn man die alkoholische Lösung mit Ammoniak sättigt und diese Flüssigkeit sich einige Zeit überlässt; nach ein bis zwei Tagen ist sie dann zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Wenn man dieselbe mit Wasser vermischt, eine Zeit lang kocht, um dadurch das Ammoniak und den gröfsten Theil des Alkohols zu entfernen, und die heifse Lösung darauf mit Salzsäure sättigt, so scheidet sich Oel und ein krystallinischer Körper ab, von dem man die Flüssigkeit noch heifs



Digitized by Google

abgiefst. Der Rückstand wird aufs Neue mit siedendem Wasser behandelt, dieses der ersten Lösung hinzugefügt und dann mit Ammoniak übersättigt, worauf entweder sogleich oder nach wenigen Minuten das Amarin in weifsen mikroskopischen Nadeln niederfällt, welches durch Auflösen in mit Salzsäure angesäuertem heifsen Alkohol und Fällung mit Ammoniak gereinigt wird. Laurent erhielt dasselbe neben anderen Producten auch aus dem rohen Bittermandelöl, als er das bei der Destillation desselben übergehende erste Drittel mit einem gleichen Volumen wässrigen Ammoniaks vermischte, und die nach 14 Tagen erstarrte Masse mit salzsäurehaltigem Alkohol kochte, worauf die von den dabei ungelöst bleibenden weifsen mikroskopischen Nadeln abgegossene Flüssigkeit nach dem Verdunsten eine ölartige Substanz abschied, die beim Uebergiefsen mit Ammoniak erstarrte. Dieselbe liefs, rasch mit Alkohol und Aether gewaschen, Amarin zurück.

Das Amarin ist ein farb-, geruch- und beinahe geschmackloser Körper, fast unlöslich im Wasser, aber in Alkohol und Aether leicht löslich. Es krystallisirt aus einer heifsen Auflösung in Alkohol in glänzenden, durchsichtigen Prismen; aus einer Lösung des salzsauren oder schwefelsauren Salzes mit Ammoniak gefällt, schlägt es sich als eine weifse, geronnene Masse nieder, welche beim Auswaschen und Trocknen stark zusammenschrumpft. Das trockne Pulver wird beim Reiben stark elektrisch, so dass eine geringe Menge, auf einem Papier mit einem Spatel gestrichen, aus einander stäubt, und sich über die ganze Oberfläche des Papier ausbreitet. — Die alkoholische Lösung des Amarins reagirt stark alkalisch.

Das Amarin schmilzt bei 100° C. und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer glasähnlichen, durchsichtigen, unkrystallinischen Masse. Stärker erhitzt geräth es in's Sieden, wobei es sich unter Ammoniakentwickelung fast vollständig verflüchtigt und in ein nach Benzin riechendes, flüchtiges Oel verwandelt, welches sich in der Vorlage ansammelt, während in dem Retortenhalse ein anderer fester, krystallinischer Körper condensirt wird, welcher das Hauptzersetzungsproduct bildet. Dieses Sublimat, das

Pyroamarin — Brenzamarin; Pyrobenzolin (Fownes), Prikrimid (Berzelius) — durch Pressen zwischen Fliefspapier von dem anhängenden Oel befreit, und in siedendem Alkohol gelöst, setzt sich daraus beim Erkalten in Krystallen ab. Es besitzt, nach Fownes, die Zusammensetzung: $C_{42}H_{16}N_2$ und unterscheidet sich demnach von dem Amarin nur durch den Mindergehalt von 2Aeq. Wasserstoff. Man kann sich übrigens von jener Zersetzung keine Rechenschaft geben, so lange das gleichzeitig auftretende Oel nicht genauer untersucht ist.

Ueber die Eigenschaften und das chemische Verhalten des Pyroamarins ist nur wenig bekannt. Es ist, nach Fownes, welcher es entdeckte, im kalten Alkohol schwer, in siedendem leicht löslich, fast unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, geschmack- und geruchlos, reagirt nicht auf Pflanzenfarben, schmilzt in der Wärme und sublimirt schon unterhalb seines Siedepunktes in federartigen, der sublimirten Benzoesäure ähnlichen Krystallen. Das geschmolzene Pyroamarin erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse.

Das Amarin verwandelt sich mit Brom in bromwasserstoffsaures Amarin und eine nicht näher untersuchte harzartige Verbindung. — Mit einer Mischung von wässrigem chromsauren Kali und Schwefelsäure erhitzt, bewirkt es unter heftiger Einwirkung eine Reduction der Chromsäure, wobei

Digitized by Google

Benzoesäure in Menge übergeht. Salpetersäure bringt eine gleiche, jedoch weniger stürmische Zersetzung hervor. *H. K.*

Amarinsalze. Das Amarin bildet mit den meisten Säuren krystallisirende Salze, die im Allgemeinen durch ihre Schwerlöslichkeit charakterisirt sind. Nur die essigsaure Verbindung macht eine Ausnahme.

Chlorwasserstoffsaures Amarin: $C_{42}H_{18}N_2 . HCl + aq.$, krystallisirt aus der heifsen Lösung in kleinen glänzenden, farblosen Nadeln, welche im luftleeren Raume über Schwefelsäure, oder bei 100° C. verwittern, indem sie ihr Krystallwasser abgeben. Wird Amarin mit Salzsäuregas gesättigt, so verwandelt es sich in ein Oel, welches beim Erkalten so zähe wird, dass es sich in Fäden ziehen lässt; später erstarrt es. Das Salz hat einen bitteren Geschmack, löst sich leicht in Alkohol und Aether und destillirt beim Erhitzen unverändert über (Laurent). Das chlorwasserstoffsaure Amarin bildet mit Platinchlorid ein Doppelsalz: $C_{42}H_{18}N_2 . HCl + PtCl_2$, welches sich nach Vermischen der siedenden alkoholischen Lösungen beim Erkalten in gelben Nadeln ausscheidet, die sich nachher strahlenförmig gruppiren, und dann eine körnige Masse von unregelmäfsigen Octaëdern darstellen. Laurent fand darin 19,6 Procent Platin, wie es die obige Form verlangt.

Salpetersaures Amarin: $C_{42}H_{18}N_2, HO.NO_5.$, sehr wenig löslich im Wasser, schiefst aus der heifsen, gesättigten Lösung in kleinen, wenig glänzenden Krystallen an, die sich an trockner Luft nicht verändern. — Das schwefelsaure Salz krystallisirt in schönen, der Oxalsäure ähnlichen, farblosen Prismen, die in Alkohol auflöslich sind. — Das essigsaure Salz ist die einzige in Wasser leicht lösliche Verbindung des Amarins, und bleibt beim Abdampfen als eine gummiartige, klebende Masse zurück. *H. K.*

Amaron. Mit diesem Namen belegt Laurent das Product der trocknen Destillation des sogenannten Benzoylazotids und Azobenzoyls (s. d. Bd. I, S. 651 und 744; ferner Benzoylwasserstoff, Verwandlungen desselben durch Ammoniak, im Supplement), welches sich dabei mit dem Lophin in der Wölbung des Retortenhalses condensirt.

Formel: $C_{32}H_{11}N$.

Jenes Sublimat wird, fein zerrieben, zuerst zur Entfernung der geringen Menge eines gleichzeitig damit auftretenden ölartigen Destillats mit Aether behandelt, dann mit salzsäurehaltigem heifsen Wasser ausgezogen und das beim Filtriren der heifsen Flüssigkeit auf dem Filter zurückbleibende Amaron mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Darauf in wenig siedendem Steinöl gelöst, krystallisirt es beim Erkalten desselben in kleinen farblosen Nadeln aus, die man durch Waschen mit Aether vom Steinöl befreit.

Es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich im Wasser, und in Alkohol selbst in der Siedhitze nur wenig löslich. Kochender Aether löst etwas mehr davon, und setzt beim Erkalten Krystalle ab. Es schmilzt bei 233° und erstarrt nach dem Erkalten in strahligen, langen, nadelförmigen Krystallen. — Von kalter Schwefelsäure wird es mit einer prächtig rothen Farbe gelöst; beim Stehen an der Luft verliert die Auflösung ihre Farbe, und indem sie Feuchtigkeit anzieht, krystallisirt das Amaron unverändert aus. — Von Salpetersäure wird es beim Kochen in geringer



Digitized by Google

Menge gelöst, aber nicht zersetzt. Beim Erkalten setzt sich das Aufgelöste in Krystallen daraus ab. Auch Kalilauge verändert es nicht.

*H. K.*

Amaryl ist von Laurent eine Verbindung benannt, welche er später als unreines salpetersaures Lophin erkannte. *H. K.*

Amarythrin syn. mit Erythrinbitter (s. d.).

Amasatin syn. mit Isamid, s. d. unter Isatinamide, Bd. IV, S. 129.

*Ameisenäther s. Ameisensaures Aethyloxyd.

*Ameisenöl, künstliches s. Furfurol, Bd. III, S. 209.

*Ameisensäure — Formylsäure. Rationelle Formel der hypothetisch wasserfreien Säure: $\dot{H}\hat{C}_2O_3$, der krystallisirten Säure: $\dot{H}O.\dot{H}\hat{C}_2O_3$.

Wie die vorstehenden Formeln anzeigen, ist die Ameisensäure eine Sauerstoffverbindung des gepaarten Formylradikals $\dot{H}\hat{C}_2$, und hat daher den theoretischen Namen Formylsäure erhalten. Sie bildet das erste Glied in der Reihe der sogenannten fetten Säuren, deren empirische Zusammensetzung man durch die allgemeine Formel: $(C_2H_2)_n + O_4$ auszudrücken pflegt.

Aufser den bereits Bd. I, S. 296 angegebenen Bereitungsmethoden und Bildungsweisen der Ameisensäure sind noch folgende beobachtet, von denen jedoch keine zur vortheilhaften Darstellung derselben geeignet ist. — Sie bildet sich aus dem Methyloxydhydrat (Holzgeist) sowohl durch Oxydation desselben auf Kosten des Sauerstoffs der Luft bei Gegenwart von Platin, als auch durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure, oder durch Destillation von 2 Th. Methyloxydhydrat mit 2 Th. Braunstein und einem erkalteten Gemisch von 3 Th. Schwefelsäure und 3 Th. Wasser. Der Vorgang ist hierbei der nämliche, wie bei der Essigsäurebildung aus Alkohol; durch die Einwirkung des Sauerstoffs auf das Methyl des Methyloxydhydrats trennen sich von diesem die Elemente des Kohlenwasserstoffs $C_2H_2$, in der Weise, dass der Kohlenstoff des letzteren sich mit dem übrigbleibenden Wasserstoffäquivalent zu dem gepaarten Radikale $\dot{H}\hat{C}_2$ (Formyl) vereinigt, welches sich sofort, aufser dem Sauerstoffatom des Methyloxyds, noch zweier anderer freier Sauerstoffatome bemächtigt, während die beiden Wasserstoffäquivalente von $C_2H_2$ zu Wasser oxydirt werden, wie folgende Gleichung ausdrückt:

$$C_2H_3O.HO + 4O = HO.\dot{H}\hat{C}_2O_3 + 2HO.$$

Eine ähnliche Zersetzung findet statt, wenn man ein Gemenge von trocknem Kali- und Kalkhydrat mit Holzgeist aus einer Retorte destillirt, mit dem Unterschiede, dass hier die Oxydation auf Kosten des Hydratwassers der Hydrate und daher unter Entwickelung von Wasserstoff geschieht. Die Ameisensäure bleibt dabei an Kali gebunden in der Retorte zurück. — Die Ameisensäure ist ferner ein constantes Zersetzungsproduct aller übrigen Formylverbindungen, des Formylchlorids, -jodids, -bromids etc., wenn man sie mit alkoholischer Kalilauge behandelt. Auch die Trichloracetylsäure (Chloressigsäure) liefert beim Kochen mit Kalilauge

Digitized by Google

Formylsäure als Zersetzungsproduct des anfänglich gebildeten Formylchlorids.

Nach Weppen rührt die saure Reaction des käuflichen Terpentinöls von Ameisensäure her; die Umwandlung desselben in diese Säure geht schneller von Statten, wenn man es mit Bleioxyd gemengt der Luft aussetzt, oder mit einem Gemenge von chromsaurem Bleioxyd und verdünnter Schwefelsäure destillirt. Redtenbacher fand sie in grofser Menge in einem durch Fäulniss schwarz gewordenen Haufen von Kiefernreisig, welcher als Unterstreu gedient, und nach dem Gebrauche Monate lang aufgeschichtet an der Luft gestanden hatte. Ohne Zweifel ist sie in diesem Falle ebenfalls durch langsame Oxydation des im Reisig enthaltenen Terpentinöls entstanden.

Die Dampfdichte des Ameisensäurehydrats beträgt bei 111°—118° 2,125 — 2,14, bei 216° aber 1,59 (Bineau) [1]). — Durch Einwirkung von Chlor auf Ameisensäurehydrat findet nicht wie bei der Essigsäure eine Substitution des den Paarling des Radikals bildenden Wasserstoffs, sondern eine totale Zersetzung statt, wobei Salzsäure und Kohlensäure gebildet werden. Eine ähnliche Verwandlung in Wasser- und Kohlensäure erleidet die Ameisensäure durch Kochen mit wässriger Jodsäure; doch wirkt, nach Millon, eine geringe Menge Blausäure dieser Oxydation entgegen. — Mit überschüssigem Kalihydrat mäfsig erhitzt, zerlegt sie sich in Wasserstoffgas und Oxalsäure (Peligot). *H. K.*

## *Ameisensaure Salze.

Ameisensaures Aethyloxyd (vergl. Ameisenäther Bd. I, S. 295). $C_4H_5O.H\hat{}C_2O_3$.

Dieser Aether entsteht durch Destillation von Alkohol mit concentrirter Ameisensäure und wird aus dem Destillat mit Wasser abgeschieden. Eine vortheilhafte Bereitungsmethode besteht darin, dass man ein inniges Gemenge von 10 Th. Stärke und 37 Th. feinem Braunsteinpulver mit einem Gemische von 30 Th. Schwefelsäure, 15 Th. Wasser und 15 Th. Alkohol destillirt, das Destillat mit Chlorcalcium versetzt, und den Ameisenäther im Wasserbade abdestillirt (Wöhler). Durch abermalige Behandlung des Destillats mit Chlorcalcium und wiederholte Rectification wird er ziemlich rein erhalten.

Das reine ameisensaure Aethyloxyd, erhalten durch Destillation eines Gemenges von 8 Th. entwässerten ameisensauren Natrons, 11 Th. Schwefelsäure und 7 Th. 88procentigen Alkohols, siedet, nachdem das Destillat durch Schütteln mit Kalkmilch und wiederholte Digestion mit Chlorcalcium gereinigt ist, bei 750$^{mm}$ Barometerstand, vom eingelegten Platindrahte aus constant bei 55,3 C. (H. Kopp).

Durch Chlor wird das ameisensaure Aethyloxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur und im zerstreuten Lichte zerlegt; erst nach längerer Einwirkung entweicht salzsaures Gas, anfangs mit etwas Aethylchlorür gemengt, in Folge dessen Bildung auch ein wenig Ameisensäure frei wird. Die Temperatur bleibt hierbei constant, und muss, wenn am Ende des Versuchs die Einwirkung nachlässt, durch gelindes Erwärmen erhöht werden, bis zuletzt (bei Anwendung von 100 Grm. ohngefähr nach 36 Stunden) keine weitere Zersetzung und Salzsäurebildung erfolgt. Das erhaltene ölige Liquidum wird alsdann durch Erwärmen, wobei die Tem-

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. 3ième ser. T. XVIII, pag. 226.

Digitized by Google

peratur von 90° C. nicht überschritten werden darf, von den flüchtigeren Producten befreiet, der Rückstand mit Wasser vermischt und der nicht aufgelöste Theil desselben hernach über Kalk und Schwefelsäure getrocknet.

Diese Verbindung (s. Chlorameisenäther Bd. II, S. 192.) kann als Substitutionsproduct des Ameisenäthers angesehen werden, nämlich als ameisensaures Aethyloxyd, worin 2 Aeq. Wasserstoff durch Chlor vertreten sind. Seiner rationellen Zusammensetzung würde die Formel: $(C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right.)O.H\urcorner C_2O_3$ entsprechen. Berzelius verdreifacht jene Formel und betrachtet den Chlorameisenäther als eine Doppelverbindung von zweifach formylsaurem Formylchlorid mit zweifach acetylsaurem Acetylchlorid, Formyl-Biaci-Chlorid mit Acetyl-Biaci-Chlorid: $(FoCl_3.2FoO_3 + AcCl_3.2AcO_3)$.

Dieser sogenannte Chlorameisenäther ist eine farblose ölartige Flüssigkeit von gewürzhaftem und bitterem Geschmack, er röthet Lackmus, hat ein specif. Gewicht von 1,261 bei 16° C., ist auflöslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, wird aber dadurch langsam in Ameisensäure, Essigsäure und Salzsäure zerlegt. Dieselbe Zersetzung, nur viel rascher, bewirkt eine wässrige Kalilösung. Noch unterhalb seines Kochpunktes bei 105° wird er gebräunt und zersetzt; sein Siedepunkt hat daher nicht ermittelt werden können (Malaguti).

Bei fortgesetzter Einwirkung des trocknen Chlors auf das zweifach gechlorte ameisensaure Aethyloxyd im directen Sonnenlichte findet ein weiterer Austausch des Wasserstoffs gegen Chlor statt, und man erhält zuletzt als Endproduct dieser Zersetzung eine Verbindung, worin aller Wasserstoff durch Chlor verdrängt ist. Das rohe Product bildet ein gelblich gefärbtes rauchendes Liquidum, woraus unter gelinder Erhitzung das aufgelöste Chlor und Salzsäuregas durch einen Strom von trockner Kohlensäure ausgetrieben wird, worauf man es unmittelbar für sich destillirt. Der so gereinigte sogenannte Perchlorameisenäther ($C_6Cl_6O_4$) ist eine farblose Flüssigkeit von sehr starkem erstickenden Geruch, und anfangs scharfem unangenehmen, hernach stark saurem Geschmack. Sein specif. Gewicht beträgt bei 18° C. 1,705; er ist flüchtig, siedet bei etwa 200°, und lässt sich im reinen Zustande unverändert destilliren. Wenn er fremde Materien enthält, so bleibt ein kohlehaltiger Rückstand und das zuletzt Uebergehende ist gelblich gefärbt. Das specif. Gewicht seines Gases beträgt 9,13 (berechnet 9,69).

Die Verwandlungen des Perchloräthers durch Einwirkung von Wasser, Kali, Ammoniak und durch erhöhte Temperatur sind leicht zu erklären, wenn man in Erwägung zieht, dass seine näheren Bestandtheile nur durch schwache Vereinigungskräfte zusammengehalten werden, und dass seine Atome ein grofses Bestreben haben, sich umzulagern und in der Weise zu ordnen, dass daraus 2 Aeq. Chlorkohlenoxyd und 1 Aeq. Trichloracetylbioxychlorid (Chloraldehyd), entstehen, deren Elemente der Perchlorameisenäther enthält, nämlich

$$\underbrace{C_6Cl_6O_4}_{\text{Perchlor-ameisenäther}} = \underbrace{(C_2Cl_3)\urcorner C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Chloraldehyd}} + \underbrace{2\,C\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Chlor-kohlenoxyd.}}$$

In der That zerfällt der Perchlorameisenäther, wenn man seine Dämpfe durch ein schwach glühendes Rohr leitet, nicht allein geradeauf

Digitized by Google

in Chloraldehyd und Chlorkohlenoxyd, sondern auch sämmtliche Zersetzungsproducte sind der Art, als wenn sie von einem Gemenge dieser beiden Körper herrührten (vergl. Trichloracetylbioxychlorid, Verhalten gegen Wasser, Alkohol, Kalilauge, Ammoniak, S. 14). Wasser zerlegt ihn sehr leicht unter Salzsäurebildung in Trichloracetylsäure (Chloressigsäure); eben so wirkt Kalilauge mit dem Unterschiede, dass beim Erwärmen dieser Mischung aufserdem noch die Zersetzungsproducte der Chloressigsäure durch Kali, nämlich, Formylchlorid und Ameisensäure auftreten. Alkohol (oder Holzgeist) zerlegt den Perchlorameisenäther unter so lebhafter Wärmeentwickelung, dass die alkoholische Flüssigkeit leicht ins Sieden geräth, wenn man versäumt, den Aether tropfenweise vorsichtig einzutragen. Nach dem Vermischen mit Wasser scheiden sich darauf zwei Schichten, deren obere aus salzsäurehaltigem, wässrigen Alkohol besteht. Die untere ist ein Gemenge von oxychlorkohlensaurem und chloressigsaurem Aethyloxyd, $C_4H_5O.C\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right.CO_2$ u. $C_4H_5O.(C_2Cl_3)^{\frown}C_2O_3$, welche sich, da ihre Siedepunkte sehr weit von einander entfernt liegen, leicht durch fractionirte Destillation von einander trennen lassen.

Perchlorameisenäther und Ammoniak wirken sehr energisch auf einander; jeder Tropfen des ersteren, in wässriges Ammoniak gebracht, bewirkt ein heftiges Zischen, und unter starker Erhitzung der Flüssigkeit fällt ein weifser Niederschlag zu Boden, der aus Salmiak und Trichloracetylbioxydamid $(C_2Cl_3)^{\frown}C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\Ad\end{matrix}\right.$ (Chloracetamid) besteht. Gleichzeitig bildet sich auf Kosten des frei werdenden Chlorkohlenoxyds kohlensaures Ammoniak. Eine gleiche Zersetzung bringt trockenes Ammoniakgas hervor, nur dadurch abweichend, dass dabei nicht kohlensaures Ammoniak, sondern Carbamid $C\left\{\begin{matrix}O\\Ad\end{matrix}\right.$ entsteht.

Der Perchlorameisenäther hat gleiche Zusammensetzung und gleiche Eigenschaften wie das Endproduct der Einwirkung des Chlors auf essigsaures Methyloxyd, (s. essigsaures Methyloxyd, Verwandlungen durch Chlor, Supplement), worin aller Wasserstoff gegen Chlor ausgetauscht ist. Cloez, welcher beide Producte neben einander untersuchte, hält dieselben für identisch.

Es ist schwer, sich über die rationelle Zusammensetzung des Perchlorameisenäthers eine klare Vorstellung zu machen. Die Annahme, dass er nebst dem gechlorten essigsauren Methyloxyd aus einer Verbindung von 1 At. Chloraldehyd mit 2 At. Chlorkohlenoxyd bestehe, hat geringe Wahrscheinlichkeit für sich, obgleich sich dadurch ihre übereinstimmenden Zersetzungserscheinungen am leichtesten erklären lassen. Geht man nämlich von der Thatsache aus, dass z. B. der Perchloressigäther, so wie das gechlorte ameisensaure Methyloxyd, der eine mit dem Chloraldehyd, das andere mit dem Chlorkohlenoxyd zwar isomer und leicht in dieselben überführbar, aber nicht damit identisch sind, dass sie vielmehr, aller Wahrscheinlichkeit nach, insofern noch die Constitution der Aetherarten, woraus sie entstanden sind, besitzen, dass man, in jenem Chloressigsäure, verbunden mit dem dem Aethyloxyd entsprechenden Körper $C_4Cl_5O$, in diesem Chlorameisensäure $Cl^{\frown}C_2O_3$ mit $C_2Cl_3O$ vereinigt, annehmen muss, so lässt sich mit grofser Gewissheit daraus folgern, dass auch der Perchlorameisenäther und das isomere gechlorte essigsaure Methyloxyd eine von dem normalen ameisensauren Aethyloxyd und essigsaurem Methyl-

Digitized by Google

oxyd weniger abweichende Zusammensetzung besitzen, als die obige Vorstellung voraussetzen würde. Nichts steht im Wege, das gechlorte essigsaure Methyloxyd als $C_2Cl_3O.(C_2Cl_3)\hat{}C_2O_3$ und den Perchlorameisenäther als $C_2Cl_3O.Cl\hat{}C_2O_3$ d. h. als Verbindungen zu betrachten, deren Glieder, wenn schon in sehr loser Verbindung, die Atome noch in derselben Weise gruppirt enthalten, wie die der normalen Aetherarten. Die Identität beider ist demnach nur scheinbar, die Uebereinstimmung in ihrem chemischen Verhalten aber deshalb so grofs, weil beide in Folge des geringen Zusammenhalts ihrer näheren Bestandtheile ein fast gleich grofses Bestreben besitzen, durch Umlagerung ihrer Atome in Chlorkohlenoxyd und Chloraldehyd überzugehen. Dass beide aufserdem gleiche physikalische Eigenschaften, z. B. gleichen Siedepunkt, gleiche Dampfdichte etc. haben, darf nicht befremden, da schon die Verbindungen, von denen sie abstammen, darin übereinstimmen.

Berzelius hält den Perchlorameisenäther für eine Verbindung complicirterer Zusammensetzung; er giebt ihm die Formel $2(2\,C_2Cl_3.C_2O_3) + 3(CCl_2CO_2)$, und nennt ihre Kohlenacichlorid-Oxalacibichlorid.

Ameisensaures Amyloxyd: $C_{10}H_{11}O.H\hat{}C_2O_3$, entsteht durch Destillation von 6 Th. wasserfreiem ameisensauren Natron, 6 Th. Schwefelsäure und 7 Th. Amyloxydhydrat. Aus dem Destillat durch Wasser abgeschieden, darauf für sich nach einander mit kohlensaurem Natron und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, bildet es eine wasserhelle, leicht bewegliche in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, sehr ähnlich dem reifer Früchte. Es hat ein specifisches Gewicht von 0,8743 bei 21° C., siedet gegen 116° hin. In lufthaltigen Gefäfsen aufbewahrt wird es schnell sauer (H. Kopp).

Ameisensaures Kali. a) Neutrales: $KO.H\hat{}C_2O_3$, krystallisirt schwierig in weifsen durchsichtigen Würfeln ohne Krystallwasser, decrepitirt beim Erhitzen, ist in Wasser äufserst leicht löslich und zerfliefst an der Luft. — b) Saures: $KO.H\hat{}C_2O_3 + HO.H\hat{}C_2O_3$. Es ist von Bineau durch Auflösung des neutralen Salzes in warmer concentrirter Ameisensäure enthalten. Beim Erkalten scheidet es sich in nadelförmigen Krystallen ab, die man durch öfter wiederholtes Auspressen zwischen Fliefspapier von der Mutterlauge befreit. Durch weiteres Verdampfen der Mutterlauge im Vacuum über Schwefelsäure und Kalihydrat kann man noch mehr daraus gewinnen. Das saure ameisensaure Kali schmeckt scharf sauer, ist geruchlos, leicht in Wasser, Ameisensäure und Alkohol löslich, und zerfliefst rasch an der Luft. Seine wässrige Lösung verliert beim Abdampfen einen grofsen Theil der Säure und geht in neutrales Salz über. Das trockne Salz verträgt Erhitzen bis 100° ohne Zersetzung.

Ameisensaures Methyloxyd: $C_2H_3O.H\hat{}C_2O_3$. Ein Gemenge von gleichen Theilen schwefelsaurem Methyloxyd und getrocknetem ameisensauren Natron im Wasserbade in einer mit stark abgekühlter Vorlage versehenen Retorte erhitzt, giebt ameisensaures Methyloxyd, welches fast rein überdestillirt. Um es von einem geringen Gehalt an beigemengten schwefelsauren Methyloxyd zu befreien, wird das Destillat über ameisensaurem Natron rectificirt und dann noch einmal für sich aus einer trocknen Retorte destillirt. Das ameisensaure Methyloxyd bildet sich gleichfalls durch Erhitzen von Methyloxydhydrat mit Braunstein und ver-

Digitized by Google

dünnter Schwefelsäure, und macht, nach Malaguti, neben Methylal einen Gemengtheil des mit dem Namen Formal (s. d.) belegten Products aus.

Es ist eine leichte auf Wasser schwimmende und darin unlösliche, Flüssigkeit von nicht sehr angenehmen ätherartigem Geruch, siedet bei 33,4° bei 760$^{mm}$ Barometerstand (H. Kopp). Das specif. Gewicht seines Dampfes beträgt 2,084 (Dumas und Peligot).

| | |
|---|---|
| $^1/_2$ Vol. Methyloxyd . . . . . | 0,795 |
| $^1/_2$ „ Ameisensäure . . . . . | 1,278 |
| 1 Vol. ameisens. Methyloxyd . | 2,073. |

Das ameisensaure Methyloxyd ist isomer mit dem Essigsäurehydrat: $HO.(C_2H_3)\urcorner C_2O_3$, und hat nicht nur dasselbe Atomgewicht, sondern auch dieselbe Dampfdichte, wie der bei einer Temperatur über 200° gemessene Dampf der Säure.

Es absorbirt Chlor, besonders im Sonnenlichte unter Salzsäurebildung mit grofser Begierde; nach und nach verlangsamt sich die Einwirkung und das letzte Wasseratom scheint sehr hartnäckig der Substitution durch Chlor zu widerstehen. Es bedarf daher, um ihm allen Wasserstoff zu entziehen, bei Anwendung von 20 bis 25 Gramm einer 14tägigen Einwirkung von einem Ueberschuss an Chlor unter Mitwirkung des stärksten Sonnenlichtes. Die Zersetzung ist beendet, wenn in der Flasche, welche den Aether und das Chlor einschliefst, die gelbe Farbe des letzteren nach mehrtägigem Stehen im Sonnenlichte nicht mehr an Intensität verliert. Der Aether ist dann in ein gelb gefärbtes Liquidum verwandelt, welches sich durch Erhitzen in einer völlig trocknen Retorte, unter Entbindung des aufgelösten Chlor- und Salzsäuregases zuerst vollkommen entfärbt und darauf bei 176° zu sieden beginnt. Der gröfste Theil des Products geht zwischen 176° und 190° über; nachher steigt der Siedepunkt rasch, zuletzt bis 250°. Das erste für sich aufgefangene Destillat wird wiederholt rectificirt, und jedesmal das zuerst Uebergehende gesammelt, bis man zuletzt eine constant zwischen 180° und 185° siedende Flüssigkeit erhält. Diese ist das gechlorte ameisensaure Methyloxyd, worin aller Wasserstoff durch Chlor vertauscht ist: $C_4Cl_4O_4 = C_2Cl_3O.Cl\urcorner C_2O_3$.

Diese im Wasser unlösliche, darin untersinkende Substanz hat ein specifisches Gewicht von 1,724 bei 12°, sie besitzt einen starken Geruch; ihr Dampf wirkt erstickend. Sie siedet bei 180—185° und geht unverändert über; bei einer Temperatur von 320—350° wird sie zersetzt und geradeauf in Chlorkohlenoxyd zerlegt: $C_2Cl_3O.Cl\urcorner C_2O_3 = 4\,C\begin{cases}O\\Cl\end{cases}$

In Alkohol oder Methyloxydhydrat löst sie sich unter starker Erhitzung auf und verwandelt sich dabei in Salzsäure und oxychlorkohlensaures Aethyloxyd oder Methyloxyd, welche auf Zusatz von Wasser niederfallen. Das Resultat ist daher das nämliche, als wenn man Chlorkohlenoxydgas direct in Alkohol leitet. Wahrscheinlich geht der Bildung jenes Aethers dieselbe Umlagerung der Atome des gechlorten ameisensauren Methyloxyds voraus, welche es beim Erhitzen erfährt. — Wässrige Kalilauge, selbst concentrirte, verändert dasselbe auch beim Erhitzen nur wenig. Von wässrigem Ammoniak wird es unter heftiger Wärmeentbindung in Chlorammonium und Trichloracetylbioxydamid (Chloracetamid) zersetzt, welches als weifse krystallinische Masse mit ersterem gemengt niederfällt (Cahours[1]).

[1]) Annales de Chimie et de Phys. 3ième sér. T. XIX. p. 352.

Digitized by Google

Cahours, dem wir die obigen Angaben über das gechlorte ameisensaure Methyloxyd verdanken, scheint übersehen zu haben, dass dieses 2 Atome Sauerstoff zu viel enthält, um sich mit Ammoniak geradeauf in Chloracetamid und Chlorammonium zu zersetzen,

$$C_2Cl_3O.Cl\urcorner C_2O_3 + 2NH_3 = (C_2Cl_3)\urcorner C_2\begin{cases}O_2\\Ad\end{cases} + NH_4Cl + O_2;$$

wenigstens giebt er nicht an, was aus diesen beiden Sauerstoffatomen geworden ist. Jene Bildung von Chloracetamid ist um so überraschender, als das Verhalten des Perchloressigäthers gegen Ammoniak, dem es sich sonst (namentlich in seinen Metamorphosen durch erhöhte Temperatur und durch Alkohol) ganz analog verhält, viel eher erwarten lässt, dass es sich unter gleichen Verhältnissen in Chlorammonium und Carbamid oder vielmehr in dessen Zersetzungsproduct durch Wasser, kohlensaures Ammoniak, verwandele. Die von Cahours mitgetheilten Analysen stimmen indessen so genau mit der Zusammensetzung des Chloracetamids überein, dass die Angabe wohl nicht in Zweifel gezogen werden darf. Gleichwohl verdient die Zersetzung des gechlorten ameisensauren Methyloxyds durch Ammoniak, namentlich die Verwendung der bis jetzt unberücksichtigt gebliebenen, übrigen beiden Sauerstoffatome, genauer erforscht zu werden.

Nach Berzelius ist das gechlorte ameisensaure Methyloxyd eine isomerische Modification vom Chlorkohlenoxyd, und steht zu diesem in dem nämlichen Verhältnisse wie der Perchloressigäther zu dem isomeren sog. Chloraldehyd (Acetyl-Aci-Bichlorid, Berz.).

Wenn man annehmen darf, dass in den zusammengesetzten Aetherarten auch das positive Oxyd, so lange es an die Säure gebunden ist, einer wirklichen Substitution des Wasserstoffs durch Chlor fähig ist, in der Weise, dass die Gruppirung der Atome in dem Substitutionsproduct dieselbe bleibt, wie wir sie in der wasserstoffhaltigen primären Verbindung uns vorstellen, so darf man kein Bedenken tragen, auch jenem Product eine dem ameisensauren Methyloxyd analoge Constitution zuzuschreiben, und sich darin gechlorte Ameisensäure mit gechlortem Methyloxyd zu einer Verbindung vereinigt zu denken, die allerdings von der ursprünglichen durch den viel lockeren Zusammenhang ihrer näheren Bestandtheile und durch das Bestreben ihrer Atome, sich zu einer einfacheren beständigeren Verbindung, nämlich zu dem isomeren Chlorkohlenoxyd, umzusetzen, wesentlich abweicht. Dieser Betrachtungsweise entsprechend würde seine rationelle Zusammensetzung durch die Formel $C_2Cl_3O.Cl\urcorner C_2O_3$ auszudrücken seyn.

Andere Substitutionsproducte des ameisensauren Methyloxyds, in denen der Wasserstoff nur theilweise durch Chlor vertreten ist, sind noch nicht bekannt.

Ameisensaures Natron. Das saure Salz: $NaO.H\urcorner C_2O_3 + HO.H\urcorner C_2O_3$, welches man, nach Bineau, gleich dem Kalisalz durch Auflösen der neutralen Verbindung in concentrirter Ameisensäure und Verdampfen im Vacuum erhält, bildet äufserst zerfliefsliche Krystalle von stark saurem Geschmack, die schon im Vacuum leicht einen Theil ihrer Säure verlieren. Dasselbe findet beim Wiederauflösen des Salzes in Wasser und Verdampfen statt. *H. K.*

## Amidcamphorsäure s. Camphaminsäure (Supplement).

Digitized by Google

**Amidochrysamminsäure** s. Chrysamminsäure (Supplement).

**Amidulin.** Wenn Stärke wie zur Darstellung von Dextrin mit sehr verdünnter Schwefelsäure gekocht, die Operation aber unterbrochen wird, sobald die Lösung der Stärke stattgefunden hat, darauf die noch heifse Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und filtrirt wird, so scheiden sich nach dem Erkalten, bisweilen erst nach einigen Tagen, weifse Flocken ab, die nach dem Trocknen dem Sago ähnlich aussehen und die Zusammensetzung der Stärke haben. Dies Product nennt Schulze[1]) Amidulin. Es wird durch Jod gebläut und unterscheidet sich von der Stärke nur durch die vollkommene Löslichkeit in heifsem Wasser.

*V.*

**Amilen, Amilbromür, Amiljodür ff.** s. Amylen und die entsprechenden Amylverbindungen.

**Amilschwefelsäure** s. Amyloxydschwefelsäure.

**Aminsäuren.** Unter diesem Namen fasst Berzelius die Classe gepaarter Säuren zusammen, deren Paarlinge aus den Amiden derselben Verbindungen bestehen, welche die copulirte Säure ausmachen. Die zuerst gekannte Säure dieser Art ist die von Balard entdeckte Oxaminsäure, welche Oxalsäure in gepaarter Verbindung mit Oxamid enthält: $HO . C_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ Ad \end{matrix} \right. C_2O_3$. Die Aminsäuren haben mit den übrigen gepaarten Säuren, z. B. den gepaarten Unterschwefelsäuren, die Eigenthümlichkeit gemein, dass die Sättigungscapacität der copulirten Säure durch die Vereinigung mit dem Paarlinge nicht geändert ist; die Oxaminsäure z. B. sättigt genau dieselbe Menge Basis, welche die freie Oxalsäure bindet. Im Allgemeinen zeigen die Aminsäuren geringe Beständigkeit. Manche, wie die Carbaminsäure: $HO . C \left\{ \begin{matrix} O \\ Ad \end{matrix} \right. CO_2$ u. Sulfaminsäure: $HO . S \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ Ad \end{matrix} \right. SO_3$, scheinen nicht im freien Zustande, sondern nur in Verbindung mit Basen existiren zu können, und die wässrigen Lösungen ihrer Salze zersetzen sich theils schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn sie längere Zeit sich überlassen bleiben, theils erst beim Erhitzen, theils durch Kochen mit Alkalien unter Aufnahme der Elemente von 1 Aeq. Wasser in 2 Atome der normalen Säure und Ammoniak, welches im letzten Falle gasförmig entweicht, in dem ersteren mit der reproducirten Säure vereinigt bleibt. Einige andere Säuren, wie die Camphaminsäure, scheinen beständiger zu seyn.

Die Aminsäuren lassen sich auf verschiedenem Wege erhalten, theils durch Erhitzen saurer Ammoniaksalze, (wie des sauren oxalsauren Ammoniaks, wobei sich dies unter Ausgabe von 1 Aeq. Wasser in 1 Aeq. Oxaminsäurehydrat verwandelt), theils durch Behandlung der den Aminsäuren entsprechenden Chlorverbindungen, (z. B der an Aethyloxyd gebundenen Oxychlorkohlensäure: $C \left\{ \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix} \right. CO_2$, mit Ammoniak, welches unter Bildung von Chlorammonium eine wahre Substi-

[1]) Journ. für prakt. Chem. Bd. 44. S. 178.

Digitized by Google

tution des Chlors durch Amid bewirkt, theils durch Einwirkung von Ammoniakgas auf die wasserfreien Säuren, in welchem letzteren Falle Ammoniaksalze der erzeugten Aminsäuren entstehen.

Zu den Aminsäuren gehören unter anderen ohne Zweifel auch diejenigen Producte, welche man bisher meist als Verbindungen der wasserfreien Säuren mit Ammoniak betrachtet hat, z. B. das sogenannte wasserfreie, schwefelsaure und kohlensaure Ammoniak ($\dot{N}H_3.SO_3$ und $\dot{N}H_3.CO_2$). Höchst wahrscheinlich sind diese Körper (s. Ammoniaksalze, Supplement) aminsaure Ammoniumoxydsalze, nämlich $\dot{N}H_4O.S\left\{\begin{matrix}O_2\\Ad\end{matrix}\right.SO_3$ und $\dot{N}H_4O.C\left\{\begin{matrix}O\\Ad\end{matrix}\right.CO_2$, und besitzen ein doppelt so hohes Atomgewicht, als die erstern Formeln anzeigen. — Von Laurent sind die Aminsäuren der Weinsäure, Milchsäure und Camphorsäure, nämlich die Tartraminsäure, Lactaminsäure und Camphaminsäure dadurch erhalten, dass er die mit wenig absolutem Alkohol übergossenen, entwässerten Säuren mit trocknem Ammoniakgas sättigte, ein Verfahren, welches zur Darstellung der Aminsäuren überhaupt vielleicht am besten geeignet ist. *H. K.*

Amisatin s. Isatinamide, Bd. IV, S. 132.

Ammelen s. Alben.

Ammolin s. Thieröl.

Ammon. Mit diesem Namen hat H. Rose die Verbindungen benannt, welche durch Vereinigung von trocknem Ammoniakgas mit wasserfreier Schwefelsäure, schwefliger Säure und Kohlensäure entstehen, nämlich Sulfat-Ammon, Sulfit-Ammon und kohlensaures Ammon (s. den folgenden Art.). *H. K.*

*Ammoniaksalze. Zur Unterscheidung von den Ammoniumoxydsalzen hat man als besondere Art von Salzen diejenigen salzartigen Verbindungen, welche durch Vereinigung wasserfreier Säuren mit trocknem Ammoniakgas entstehen, als Ammoniaksalze im engeren Sinne bezeichnet. Von diesen sind das schwefelsaure und kohlensaure Ammoniak (Sulfat-Ammon und kohlensaure Ammon, Rose), am meisten bekannt. Sie weichen von den correspondirenden Ammoniumoxydsalzen hauptsächlich dadurch ab, dass sie das diesen eigene basische Wasseratom nicht besitzen und, im Wasser gelöst, nicht die die Säuren charakterisirenden Reactionen zeigen. Erst beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösungen nehmen sie das fehlende Wasseratom auf und gehen dabei allmälig in die normalen, entsprechenden Ammoniumoxydsalze über.

Die Bildungsweise jener Ammoniaksalze, ihre Zusammensetzung und Eigenschaften, lassen noch eine andere Auffassung ihrer rationellen Zusammensetzung zu, welche durch die Entdeckung der Existenz von Aminsäuren (s. d. Supplement) sehr unterstützt wird. Es ist sogar wahrscheinlich, dass trocknes Ammoniakgas sich nicht direct mit wasserfreier Schwefelsäure oder Kohlensäure zu gleichen Atomen vereinigt, sondern dass vielmehr auf Kosten je eines Aequivalents Ammoniak und Schwefelsäure 1 Aeq. Wasser erzeugt wird, welches sich mit einem zweiten Ammoniakatom zu Ammoniumoxyd vereinigt, während die übrig bleibenden Körper, $SO_2$ und $\dot{N}H_2$, zu einem Amid der Schwefelsäure zusammentreten, welches dann von einem zweiten Atom Schwefelsäure als Paar-

Digitized by Google

ling aufgenommen wird, und damit die Sulfaminsäure erzeugt. Das bisher für wasserfreies, schwefelsaures Ammoniak ($\dot{N}H_3 . SO_3$) gehaltene Salz würde als sulfaminsaures Ammoniumoxyd $= \dot{N}H_4O . S\left\{\begin{matrix}O_2\\Ad\end{matrix}\right.SO_3$ zu betrachten seyn.

Die Sulfaminsäure reihet sich dieser Betrachtungsweise zu Folge der Oxaminsäure an, welcher ganz analog sie beim Erwärmen der wässrigen Lösung ihres Ammoniumoxydsalzes in 2 Aeq. gewöhnliches schwefelsaures Ammoniumoxyd zerfällt. Jene Auffassung giebt zugleich eine Erklärung der Thatsache, dass schwefelsaures Ammoniak (Sulfat-Ammon) in Auflösung Baryt- und Kalksalze nicht fällt, und dass erst beim Erhitzen — nach erfolgter Zersetzung der Säure — ein Niederschlag erfolgt.

In ganz ähnlicher Weise kann die bislang für wasserfreies, kohlensaures Ammoniak $\dot{N}H_3 . CO_2$ gehaltene Verbindung als carbaminsaures Ammoniumoxyd: $\dot{N}H_4O . C\left\{\begin{matrix}O\\Ad\end{matrix}\right.CO_2$, angesehen werden, dessen, im Vergleich mit der Sulfaminsäure, noch viel leichtere Zersetzbarkeit in kohlensaures Ammoniumoxyd die Uebertragung der Carbaminsäure von dem Ammoniumoxyd auf andere Basen bis jetzt nicht gestattet hat. Uebrigens scheint das carbaminsaure Ammoniumoxyd auch ziemlich lange in wässriger Lösung bestehen zu können; denn wenn man in Ammoniakflüssigkeit Kohlensäure leitet, mit der Vorsicht, dass sich jene nicht erhitzt, so entsteht zunächst ein Salz, welches Chlorcalcium und Chlorbaryum nicht fällt. Erst nach längerem Stehen oder beim Erwärmen der Flüssigkeit fängt ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk oder Baryt an, sich abzusetzen [1]). Die einfachste und gewiss richtige Erklärung dieser Beobachtung ist die, dass sich zuerst carbaminsaures Ammoniumoxyd erzeugt, welches gleich der Sulfaminsäure, mit Baryt und Kalk im Wasser lösliche Salze bildet, die sich erst nach und nach oder sogleich durch Erwärmen in kohlensaure Salze zerlegen. *H. K*

Ammoniumbromür s. Bromammonium Bd. I, S. 965.

Amoniumchlorür s. Chlorammonium Bd. II, S. 189.

Ammoniumcyanür s. Cyanammonium Bd. II, S. 387.

Ammoniumfluorür. — Fluorammonium, fluorwasserstoffsaures Ammoniak. *Fluoretum ammonicum.* — a) Neutrales Ammoniumfluorür, $\dot{N}H_4F$. Man erhält dieses Salz als

[1]) Diese Thatsache findet sich in den Lehrbüchern der Chemie nicht angegeben und scheint bisher übersehen zu seyn. Wenn man in Erwägung zieht, dass man durch eine Mischung von Aetzammoniak und Chlorcalcium einen Strom von Kohlensäuregas hindurch leiten kann, ohne einen Niederschlag von kohlensaurem Kalk zu erhalten, und dass man sich eben dieser Mischung zur Bestimmung der freien Kohlensäure z. B. in Mineralwässern zu bedienen pflegt, so ist einleuchtend, dass man hierbei leicht zu einem fehlerhaften Resultate gelangt, wenn man das mit der ammoniakalischen Chlorcalciumlösung versetzte Wasser vor dem Filtriren nicht zuvor zum Kochen erhitzt. Es ist eben so nothwendig, sich bei der Bereitung jener Mischung von Chlorcalcium und Ammoniak durch Erwärmen derselben von der Abwesenheit von Kohlensäure im Ammoniak zu überzeugen.

Digitized by Google

ein weifses Pulver, wenn man Ammoniak und Fluorwasserstoffsäure beide als trockne Gase zusammentreten lässt. Um es in gröfserer Menge darzustellen, erhitzt man ein trocknes inniges Gemenge von 1 Th. Salmiak mit $2^1/_4$ Th. Fluornatrium möglichst gelinde in einem Platintiegel, den man mit dem umgekehrten Deckel bedeckt; auf diesen letzteren tröpfelt man von Zeit zu Zeit, in dem Maafse wie es verdunstet, etwas Wasser. Das Ammoniumfluorür sublimirt sehr leicht und verdichtet sich am Deckel.

Es bildet kleine farblose Prismen, die sich in Weingeist wenig, in Wasser leicht auflösen; an trockner Luft ist es beständig; an feuchter Luft, so wie in Berührung mit Wasser, geht es unter Verlust von Ammoniak in das saure Salz über. Dieser Zersetzung wegen lässt sich das neutrale Salz nicht bereiten durch Abdampfen seiner wässrigen Lösung, die man durch Neutralisation von wässrigem Ammoniak mit Fluorwosserstoffsäure erhält. Die Auflösung des neutralen Salzes greift das Glas so heftig an, dass sie zweckmäfsig als Aetzmittel für Glas angewandt werden kann. Das trockne Salz kann sehr viel trocknes Ammoniakgas absorbiren, welches aber beim Erwärmen wieder entweicht. — b) Saures Ammoniumfluorür, $\dot{N}H_4F + \dot{H}F$. Es wird aus der wässrigen Lösung des neutralen Salzes durch Abdampfen bei 36—40° erhalten; dabei entweicht die Hälfte des Ammoniaks und das saure Salz bleibt zurück. Mit etwas Kieselfluorammonium verunreinigt erhält man es auch durch Zersetzen von Kieselfluorwasserstoffsäure mit überschüssigem Ammoniak, und Abfiltriren der ausgeschiedenen Kieselsäure mittelst Leinewand, worauf die Flüssigkeit in einer Platinschale eingedampft und endlich durch wiederholten Zusatz von Ammoniak von der weifsen noch zurückgebliebenen Kieselsäure befreit wird. Man lässt dann die gehörig concentrirte Lösung krystallisiren und trocknet die Krystalle rasch an trockner Luft.

Die körnigen prismatischen Krystalle sind an der Luft zerfliefslich. Beim Erhitzen verflüchtigen sie sich als ein weifser stechender Rauch, der sehr giftig wirkt. *Bd.*

**Ammoniumjodid.** — Wird in einer wässrigen Lösung von Ammoniumjodür Jod bis zur Sättigung aufgelöst, so erhält man eine dunkelbraune, fast undurchsichtige Flüssigkeit, die Ammoniumjodid enthalten soll, deren Zusammensetzung jedoch noch nicht näher untersucht ist. *Bd.*

**Ammoniumjodür.** — Jodammonium; jodwasserstoffsaures Ammoniak. *Joduretum ammonicum.* — $\dot{N}H_4\dot{I}$.

Es entsteht durch directe Vereinigung von trocknem Jodwasserstoffsäure, und Ammoniakgas, welche sich dabei zu gleichen Volumen verbinden und zu einem weifsen Pulver (von Ammoniumjodür) verdichten. Durch Neutralisation von Aetzammoniak oder kohlensaurem Ammoniak mit flüssiger Jodwasserstoffsäure und Abdampfen der Lösung erhält man das Salz krystallisirt. Es bildet sich auch aus dem Jodammoniak, der dunklen metallglänzenden Flüssigkeit[1]) die durch Sättigen von trocknem Jod mit trocknem Ammoniakgas erhalten wird (nach Millon: $\dot{N}H_4\dot{I} + \dot{N}H_2\dot{I}$), beim Uebergiefsen mit Wasser, wobei diese Verbindung in sich ausscheidendes Jodamid (Jodstickstoff) $\dot{N}H_2\dot{I}$ und Jodammonium zerfällt.

Es krystallisirt schwierig in farblosen, in Wasser, wie in Alkohol sehr leicht auflöslichen, an der Luft zerfliefslichen Würfeln, die in einer

[1]) Millon, Annal. de Chim. et de Phys. T. 69. p. 75.

Digitized by Google

sauerstofffreien Atmosphäre unverändert sublimirt werden können. In Berührung mit der Luft färbt sich sowohl das feste Salz, als auch dessen wässrige Lösung rasch gelb, dadurch dass Ammoniak entweicht und etwas Jodid gebildet wird. *Bd.*

Ammoniumsulfhydrat. — (Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium). Zweifach Hydrothionammoniak. — $\dot{N}H_4S.HS$. Ammoniak und Schwefelwasserstoff verbinden sich, wenn beide als trockne Gase zusammentreten, falls sie nicht unter — 10° abgekühlt und keinem stärkeren Drucke als dem von einer Atmosphäre ausgesetzt werden, stets nur zu gleichen Volumen mit einander, welches der beiden Gase auch im Ueberschusse vorhanden seyn mag. Eine Vereinigung der obigen Gase nach gleichen Volumen entspricht einer Verbindung von 1 Aeq. Ammoniak mit 2 Aeq. Schwefelwasserstoff. Um die Verdichtung des entstandenen Ammoniumsulfhydrats zu befördern, umgiebt man das Gefäfs mit Eis.

Das Ammoniumsulfhydrat legt sich dann an die Glaswände in zarten farblosen Blättchen an, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unzersetzt sublimiren lassen.

In aufgelöster Form erhält man es durch Sättigung einer wässrigen oder weingeistigen Ammoniaklösung mit Schwefelwasserstoff. Die farblose wässrige Lösung reagirt alkalisch; sie riecht zugleich nach Ammoniak und nach Schwefelwasserstoff. An der Luft und am Lichte wird sie rasch gelb durch Bildung von Ammoniumquintisulfuret; bei längerer Einwirkung entsteht unter Abscheidung von Schwefel unterschwefligsaures Ammoniumoxyd. Sobald diese Verwandlung eingetreten ist, darf es nicht mehr als Reagens angewandt werden. *Bd.*

## Ammonium-Sulfocarbonats. Kohlensulfidsalze.

Ammoniumsulfocyanhydrat. — Ammonium-Sulfurenat (Berzelius); Zweifach-Schwefeluren-Schwefelammonium (Voelckel); Hydrothionschwefelcyan-Ammonium oder hydrothionschwefelblausaures Ammoniak (Gmelin). — $\dot{N}H_4S.C_2NHS_2$.

Zeise[1]) stellte zuerst dies Salz auf folgende Weise dar: 100 Maafs wasserfreier Weingeist werden bei + 10° mit trocknem Ammoniakgas gesättigt, dann mit einer Auflösung von 16 Maafs Kohlensulfid in 40 Maafs wasserfreien Weingeist versetzt, das luftdicht verschlossene Gefäfs gut umgeschüttelt und bei 15° eine halbe Stunde lang sich selbst überlassen. Das nun aus der gebräunten Flüssigkeit auskrystallisirte Ammonium-Sulfocarbonat wird durch ein leinenes Tuch rasch abfiltrirt, worauf man die Lösung in einer gut verschlossenen und ganz damit angefüllten Flasche 10 Stunden bei + 15° stehen lässt. Sie wird dann auf + 8° und endlich auf 0° abgekühlt. Nach 24 Stunden ist das meiste Ammoniumsulfocyanhydrat auskrystallisirt. Die Flüssigkeit wird abgegossen, das Salz einige Male mit eiskaltem Weingeist und zuletzt mit Aether abgespült, wonach es zwischen Fliefspapier ausgepresst und endlich im luftleeren Raume über Chlorcalcium völlig getrocknet wird, weil es sich im feuchten Zustande leicht an der Luft zersetzt. Sollte dem Salze noch Ammonium-Sulfocarbonat beigemengt seyn, was man daran erkennt,

[1]) Schweigger's Journal. Bd. 41. S. 100 u. 170.

Digitized by Google

dass die wässrige Lösung mit Bleisalzen keinen anfänglich weifsen Niederschlag von Bleisulfocyanhydrat, sondern einen rothen liefert, so lässt man es sehr kurze Zeit an der Luft liegen und presst das zerflossene Ammonium-Sulfocarbonat in Fliefspapier ab.

Der Bildungsprocess dieses Salzes und des dabei gleichzeitig entstehenden Ammonium-Sulfocarbonates lässt sich in folgender Gleichung ausdrücken:

$$3\,NH_3 + 3\,CS_2 = NH_4S.CS_2 + NH_4S.C_2NHS_2.$$

Das Ammoniumsulfocyanhydrat wird von Berzelius und Voelckel als ein Schwefelsalz betrachtet, aus Schwefelammonium und einem Sulfide, dem Urensulfid (Zweifach-Schwefeluren nach Voelckel) gebildet: $NH_4S.C_2NHS_2$. Zeise betrachtete es als ein dem Ammoniumsulfocyanür analoges Haloidsalz, worin man sich den Salzbilder als Schwefelcyan mit Schwefelwasserstoff gepaart, vorstellen kann: $NH_4.C_2NHS_3 = NH_4.HS, C_2NS_2$. Laurent giebt ihm die Formel: $NH_3.C_2NH_2S, S_2$.

Es krystallisirt in wasserfreien, langen, glänzenden citronengelben Prismen, die bisweilen tiefer orangegelb gefärbt sind, ohne dass eine Verschiedenheit in der Zusammensetzung wahrzunehmen wäre. In Wasser ist es leicht löslich, schwerer in Alkohol und noch weniger in Aether. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich neutral. Frisch und trocken ist es geruchlos; an feuchter Luft riecht es nach Schwefelammonium, und es bildet sich dann Ammoniumsulfocyanür. Beim Erhitzen wird es zersetzt; bei 150° entweicht Schwefelwasserstoff, Kohlensulfid, Ammoniumsulfocarbonat und Cyanammonium; es bleibt ein gelber Rückstand, der aus Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel besteht, gegen etwas verdünnte Säuren und Kalilauge sich fast ganz indifferent verhält und erst im Weifsglühen bei Luftabschluss theilweise unzersetzt verflüchtigt wird.

In Berührung mit Wasser zersetzt sich das krystallisirte Salz mit der Zeit und zwar bei abgehaltener Luft in Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulfocyanür, bei Luftzutritt erhält man das letztere Salz mit Schwefel gemengt. Säuren scheiden bei mäfsiger Verdünnung aus der wässrigen Lösung des Ammoniumsulfocyanhydrates nicht Urensulfid, sondern einen schweren ölartigen farblosen Körper aus, dessen Zusammensetzung, nach Zeise, $= HC_2NS_2 + HS$ ist; Berzelius und Voelckel betrachten darin das erste Glied nicht, wie Zeise, als Sulfocyanwasserstoff, sondern als Urensulfid. Dieser ölartige Körper, (Zeise's Schwefelwasserstoff-Schwefelcyanwasserstoff, Berzelius' und Voelckel's Schwefelwasserstoff-Urensulfid, Gmelin's Hydrothion-Schwefelblausäure) zersetzt sich sehr rasch unter Ausscheidung von Kohlensulfid.

Die Auflösung des Ammoniumsulfocyanhydrats giebt mit den Oxydsalzen von Blei, Quecksilber und Silber weifse Niederschläge (mit Kupferoxydsalzen einen gelben); diese Metallsulfocyanhydrate zerfallen aber sehr rasch in schwarzes Schwefelmetall und in freie Sulfocyanwasserstoffsäure (Schwefelblausäure).

Mit Eisenoxydsalzen erhält man in der Lösung des Ammoniumsulfocyanhydrats einen schwarzen Niederschlag (Eisensulfocyanhydrat?), der sich aber, zumal bei Ueberschuss an saurer Eisenoxydlösung rasch in sich auflösendes Eisensulfocyanür und in Hydranzothin zersetzt, welches sich in weifsen Schuppen abscheidet. Nach Zeise[1]), welcher diesen

[1]) Erdmann's Journ. für prakt. Chemie. Bd. 30. S. 292.

Digitized by Google

Körper entdeckte, ist die Zusammensetzung desselben entsprechend der Formel: $C_2NH_2S_4$; er nannte ihn Doppelt-Schwefelwasserstoff-Schwefelcyan und schrieb deshalb die Formel: $C_2NS_2 . 2\,HS$. Wenn sich aus der Lösung des Ammoniumsulfocyanhydrats nach dem Zusatz von Eisenchlorid das Hydranzothin abgeschieden hat, so enthält die Flüssigkeit aufser Eisenchlorür und Salmiak noch Ammoniumsulfocyanür. Der Bildungsprocess des Hydranzothins ergiebt sich demnach aus folgender Gleichung:

$$2\,(NH_4S . C_2NHS_2) + Fe_2Cl_3 = NH_4Cl + 2\,FeCl + NH_4C_2NS_2 + C_2NH_2S_4.$$

Statt des Eisenchlorids kann man sich zur Darstellung dieses Körpers noch besser des Chlorwassers bedienen; man löst, nach Zeise, das Ammoniumsulfocyanhydrat in 5—6 Th. Wasser, und setzt sogleich unter häufigem Umschütteln nach und nach Chlorwasser hinzu, bis sich die glänzend weifsen Schuppen reichlich abgesetzt haben; die Flüssigkeit wird möglichst rasch decantirt, die abfiltrirte Substanz gleich mit kaltem Wasser abgewaschen, bis das Filtrat durch Eisenchlorid nicht mehr geröthet wird und nicht mehr sauer reagirt, worauf sie unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet wird.

Frisch bereitet und im reinen Zustande ist das Hydranzothin farblos und geruchlos. Es löst sich in Wasser nur wenig auf und giebt mit Eisenchlorid keine Farbenveränderung; beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Schwefelcyanwasserstoffsäure, Kohlensulfid, Ammoniak und Schwefel. In wasserfreiem Weingeist löst es sich in der Kälte unzersetzt, nach dem Kochen krystallisirt Schwefel aus, und die Lösung enthält Sulfocyanwasserstoffsäure. Aether löst noch mehr Hydranzothin auf, als Weingeist, und noch reichlicher wird es von Aceton gelöst, aus diesen beiden letzteren Lösungsmitteln krystallisirt beim Verdampfen die Substanz in ziemlich grofsen glänzenden Blättern.

Hydranzothin, in eine wässrige oder weingeistige Lösung von Kali eingetragen, liefert Schwefelkalium und Kaliumsulfocyanür. Beim Digeriren mit Wasser und Bleioxyd erhält man Schwefelblei und Schwefelcyanblei. Gegen Salzsäure und Schwefelsäure verhält es sich ziemlich indifferent.

*Bd.*

Ammoniumsulfocyanür. — Rhodanammonium, Schwefelcyanammonium, schwefelblausaures Ammoniak. — $NH_4 . CyS_2$. Man kann dies Salz zwar durch Neutralisiren einer Lösung von kohlensaurem oder ätzendem Ammoniak mit Schwefelblausäure und Verdampfen der Lösung, so wie auch durch Zersetzung von Kupfersulfocyanür mit Ammoniumsulfuret und Eindampfen des Filtrats erhalten; um es aber in gröfserer Menge darzustellen, verfährt man, nach Liebig[1]), folgendermafsen: Man sättigt 2 Th. wässriges Ammoniak von 0,95 specif. Gewicht mit Schwefelwasserstoff, setzt dazu 6 Th. derselben Ammoniaklösung und 2 Th. Schwefel, sowie die Blausäure, die man durch Destillation von 6 Th. Blutlaugensalz mit 3 Th. concentrirter Schwefelsäure und 18 Th. Wasser erhalten hat. Das ganze Gemisch wird auf dem Wasserbade digerirt, bis die Flüssigkeit gelb geworden ist und keinen Schwefel mehr aufnimmt, worauf sie bis zur Zersetzung des Polysulfurets gekocht wird. Nach Abscheidung des Schwefels erscheint die Lösung farblos; sie wird filtrirt und krystallisirt. Man erhält auf diese Weise $3^1/_2$ — $3^1/_2$ Th. weifses Ammoniumsulfocyanür. Gemengt mit ziemlich

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 53. S. 330.



Digitized by Google

viel Chlorkalium und Salmiak oder mit Kaliumsulfocyanür erhält man dies Salz, wenn man eine Lösung von Kaliumsulfocyanür mit Salmiak zur Trockne verdampft und den gepulverten Rückstand mit Alkohol auszieht; nach dem Abdestilliren des Weingeistes bleibt das unreine Ammoniumsulfocyanür zurück. Das Salz scheidet sich auch in Krystallen ab, aber gemengt mit anderen Substanzen, wenn eine alkoholische Lösung von Schwefelkohlenstoff mit Ammoniak gesättigt wird (Zeise).

Das Ammoniumsulfocyanür krystallisirt in farblosen, glänzenden, wasserfreien Blättern oder Tafeln. Während die aus der wässrigen Lösung erhaltenen Krystalle zerfliefslich sind, erhalten sich die aus Weingeist an der Luft trocken. Das reine Salz schmilzt, nach Liebig, bei 145° (nach Voelckel bei 170°) zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich bei 160° bräunt und zersetzt.

Voelckel betrachtet das Salz nicht, wie dies sonst allgemein geschieht, als ein Haloid, aus Ammonium und einem Salzbilder, Sulfocyan (Rhodan), $C_2NS_2$ bestehend, sondern als ein Schwefelsalz aus Schwefelammonium $NH_4S$ und einem Sulfide, Cyansulfid $C_2NS$ gebildet, so dass diesem Schwefelsalze als Sauerstoffsalz das cyansaure Ammoniumoxyd entspräche. Die wahren Schwefelsalze entwickeln jedoch bei der Zersetzung durch Säuren Schwefelwasserstoff unter Abscheidung des Sulfids, auch besitzen sie einen hepatischen Geschmack, wenn sie in Wasser löslich sind; beide Charaktere gehen aber dem Ammoniumsulfocyanür gänzlich ab.

Das Verhalten des Ammoniumsulfocyanürs beim Erhitzen und die dabei gebildeten Producte sind vorzüglich von Liebig[1]), von Voelckel[2]) und von Gerhardt und Laurent[3]) untersucht.

Nach Liebig sind die flüchtigen Zersetzungsproducte, falls die Masse nicht bis zum Glühen erhitzt und Luftzutritt abgehalten wurde: Kohlensulfid, Schwefelwasserstoff und Ammoniak; letzteres verbindet sich dabei mit den beiden Sulfiden zu Ammoniumsulfhydrat und Kohlensulfid-Ammonium. Der Rückstand ist dann Melam. Waren Luft und Feuchtigkeit vom Salze völlig abgehalten, so findet sich im Rückstande eben so wenig Schwefel, als unter den Destillationsproducten Cyanammonium.

Um das Melam zu erhalten, kann man auch ein inniges Gemenge von (1 Th.) Kaliumsulfocyanür mit überschüssigem (2 Th.) Salmiak der trocknen Destillation unterwerfen. Die Verdunstung des überschüssigen Salmiaks erhält die Temperatur im Gemenge gleichmäfsig. Der weifsgraue Rückstand ist dann ein Gemenge von Salmiak, Chlorkalium und Melam, welches indessen Chlorwasserstoff enthält. Von den Salzen wird es durch Auswaschen mit Wasser befreit, worauf es in heifser Kalilauge gelöst wird. Da es jedoch bei längerem Erhitzen mit Kalilauge zersetzt wird, so muss die heifse Lösung, bevor noch alles gelöst ist, filtrirt werden. Beim Erkalten scheidet sich reines Melam als ein weifses, schweres, körniges Pulver ab. Gegen verdünnte Säuren und Alkalien verhält es sich indifferent, von concentrirten wird es zersetzt.

Seine Zusammensetzung ist, nach Liebig: $C_{12}H_9N_{11}$.

Die Bildung des Melams bei der Zersetzung des Ammoniumsulfocyanürs in der Hitze lässt sich in folgendem Schema ausdrücken:

---

[1]) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 10, S. 9. und Bd. 53, S. 330.
[2]) Poggendorff's Annalen. Bd. 61. S. 353. Bd. 62. S. 106 u. 607. Bd. 63. S. 106.
[3]) Annal. de Chim. et de Phys. 3ième Ser., T. 19. p. 97; Compt. rend. T. 18. p. 159.

Digitized by Google

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 Aeq. | Kohlensulfid | $C_4$ | — | — | $S_8$ |
| 5 „ | Ammoniak | — | $H_{15}$ | $N_5$ | — |
| 8 „ | Schwefelwasserstoff | — | $H_8$ | — | $S_8$ |
| 1 „ | Melam | $C_{12}$ | $H_9$ | $N_{11}$ | — |
| 8 Aeq. | Ammoniumsulfocyanür | $C_{16}$ | $H_{32}$ | $N_{16}$ | $S_{16}$. |

Beim Erhitzen mit Kalilauge zerfällt das Melam zuerst unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Melamin und Ammelin.

$$\underbrace{C_{12}H_9N_{11}}_{\text{Melam}} + 2\,HO = \underbrace{C_6H_6N_6}_{\text{Melamin}} + \underbrace{C_6H_5N_5O_2}_{\text{Ammelin.}}$$

Bei längerem Kochen erhält man aber, in Folge secundärer Wirkung des Kalis auf das gebildete Ammelin, freies Ammoniak und Ammelid.

$$\underbrace{2\,(C_6H_5N_5O_2)}_{\text{Ammelin}} + 2\,HO = \underbrace{C_{12}H_9N_9O_6}_{\text{Ammelid.}} + NH_3.$$

Wird das Kochen des Melams mit dem Kali noch länger fortgesetzt, so bildet sich endlich unter fortdauernder Ammoniakentwickelung Cyanurensäure, indem das Ammelid unter Aufnahme der Elemente des Wassers zersetzt wird:

$$\underbrace{C_{12}H_9N_9O_6}_{\text{Ammelid}} + 6\,HO = 2\,\underbrace{(C_6H_3N_3O_6)}_{\text{Cyanursäure.}} + 3\,NH_3.$$

Beim Schmelzen des Melams mit Kalihydrat entsteht, unter Entwickelung von Ammoniak, cyansaures Kali.

Mit concentrirter Salzsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure gekocht liefert das Melam unter Aufnahme von 4 Aeq. Wasser: Ammelin und Ammoniak.

Wirkt concentrirte Schwefelsäure auf Melam, so entsteht Ammelid unter Abscheidung von Ammoniak.

Mit Salpetersäure von 1,49 specif. Gewicht erhitzt, liefert es ohne Gasentwickelung, unter Aufnahme von 12 Aeq. Wasser: krystallisirte Cyanursäure und 5 Aeq. Ammoniak.

Steigert man bei der Zersetzung des Ammoniumsulfocyanürs die Hitze über den Punkt, wobei das Melam entstehen und bestehen kann, so verwandelt sich das Melam unter Verlust von 3 Aeq. Ammoniak in Mellan (s. d. Art.) $= C_6N_4$, welches als ein citronengelbes Pulver zurückbleibt und sich erst bei Rothglühhitze in Cyan und Stickgas zersetzt.

Voelckel's Angaben über die Zersetzungsproducte des Ammoniumsulfocyanürs weichen von den obigen Resultaten aus Liebig's Untersuchungen sehr bedeutend ab.

Nach Voelckel beginnt die Zersetzung des bei 170° schmelzenden Salzes erst bei 205° mit Entwickelung von freiem Ammoniak, Kohlensulfid und wenig Schwefelwasserstoff; dies hört bald auf und beginnt erst bei 260—270° wieder von Neuem, wo dann Ammoniak, Kohlensulfid, Schwefel, Cyanammonium, Ammoniumsulfhydrat, Kohlensulfid-Ammonium und etwas Ammoniumsulfocyanür die Destillationsproducte bilden. Das letztere Salz lässt sich auch jetzt noch aus dem Rückstande durch kaltes Wasser ausziehen. Wenn man diesen nun mit Wasser auskocht, so setzt die saure Lösung beim Erkalten einen gelben, in Wasser leichter löslichen, und einen weifsen, schwer löslichen Körper ab. Beide sind schwefelhaltig, unlöslich in Aether und Alkohol; doch gestattete ihre geringere Menge keine getrennte Untersuchung. Nach Abscheidung dieser Körper wird



Digitized by Google

die farblose saure Lösung zur Hälfte eingedampft, und das nun abgesetzte weifse Pulver in kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich aus dieser Lösung das Alphensulfid als ein weifses in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leichter lösliches Pulver ab. Seine empirische Formel ist: $C_5H_5N_5S$; sein Aequivalent wurde nicht bestimmt. Die saure wässrige Lösung desselben giebt mit Silbersalzen einen weifsen, in Säuren fast unlöslichen Niederschlag; sie fällt Kupferoxydsalze grünlich weifs, Quecksilberchlorid weifs, Zinkoxydsalze weifs flockig, in verdünnten Säuren löslich, Bleisalze gar nicht.

Die vom Alphensulfid abfiltrirte Lösung wird weiter eingedampft, das abgeschiedene weifse Pulver in heifsem Wasser aufgelöst und nach der Ausscheidung von etwas Alphensulfid die Flüssigkeit von diesem abgegossen. Das nun abgesetzte weifse Pulver ist: Phalensulfid, welches in seinem Verhalten dem vorigen ganz ähnlich ist. Sein Aequivalent ist nicht bestimmt, seine empirische Formel $= C_6H_6N_6S$.

Die noch übrige Mutterlauge scheidet nach weiterem Verdampfen noch etwas Phalensulfid aus, auch etwas Ammoniumsulfocyanür, und einen fein krystallinischen Körper. Dieser wird mit Wasser abgespült, gepresst, in siedendem Alkohol gelöst, die erste gelbliche Krystallisation beseitigt, und dann nur die bei freiwilligem Verdampfen des Alkohols sich zuerst ausscheidenden Krystalle gesammelt. Diese mittlere Krystallisation giebt das Phelensulfid, dessen empirische Formel $C_7H_7N_7S$ ist. Seine saure wässrige Lösung verhält sich gegen Metallsalze wie die beiden vorigen, nur werden Zinkoxydsalze nicht davon gefällt.

Bei starkem Erhitzen zersetzen sich jene drei Körper in Ammoniak, Ammoniumsulfhydrat und Schwefel, während ein graugelber Körper zurückbleibt, der erst in der Glühhitze verschwindet. Sie gehen unter Abscheidung von Schwefel in einander über.

Erhitzt man den Destillationsrückstand eine Zeit lang auf 300°, wäscht ihn dann mit kaltem Wasser und kocht ihn nun mit reinem Wasser aus, so scheidet sich aus der erkaltenden Lösung, nachdem sie etwas eingekocht ist, ein krystallinisches Gemenge von Phelensulfid mit Argensulfid aus. Nach dem Auspressen zwischen Fliefspapier wird es durch kochenden Alkohol von Phelensulfid und etwas Ammoniumsulfocyanür gereinigt, mit kaltem Alkohol abgespült, ausgepresst, in Wasser gelöst und durch freiwilliges Verdunsten krystallisirt. Seine empirische Formel ist: $C_8H_8N_8S$. Es schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich dann gleich in Ammoniak, Schwefel und Schwefelammonium, wobei ein gelblich grauer Rückstand bleibt, der erst beim Glühen verschwindet. Die saure wässrige Lösung fällt Silbersalze und Quecksilberchlorid weifs, Blei- und Kupferoxydsalze aber nicht.

Bei einer Hitze von 310—320° sind die flüchtigen Producte dieselben, wie vorher. Der Rückstand besteht dann aber gröfstentheils aus Melamin (s. d. Art.), welches Voelckel Polién nannte. Die Analyse der Chlorwasserstoff-Verbindung dieser sauerstofffreien Basis ergab Voelckel dasselbe Aequivalent, welches Liebig für das Melamin gefunden hatte; seine Formel ist: $C_6H_6N_6$. In Betreff der Bildung dieses Körpers sagt Voelckel, dass das Argensulfid bei etwas stärkerem Erhitzen Schwefel verliert und in Polién (Melamin) übergeht; an einer anderen Stelle führt er das Polién auch als directes Zersetzungsproduct der Schwefelblausäure auf, die beim Erhitzen die Hälfte ihres Kohlenstoffs mit ihrem sämmtlichen Schwefel als Kohlensulfid verlieren soll. Die

Digitized by Google

Schwefelblausäure soll nämlich beim Erhitzen des Ammoniumsulfocyanürs frei werden und im Rückstand bleiben, während Ammoniak entweicht.

Ueber 320° erhitzt liefert das Melamin, nach Voelckel, als letztes festes Zersetzungsproduct unter Verlust von Ammoniak: Glaucen, dessen Formel = $C_4HN_3$ ist (oder deren Vielfaches: $C_{12}H_3N_9$?). Durch stärkeres Erhitzen des Glaucens konnte Voelckel kein Mellan erhalten, sondern der Körper zerfiel unmittelbar in Cyan, Blausäure und Stickgas. Auch Laurent und Gerhardt konnten als letztes festes Product keinen wasserstofffreien Körper erhalten.

Die Entstehung der schwefelfreien festen Zersetzungsproducte findet demnach einfach durch Ausscheidung von Ammoniak aus dem Melamin statt; nämlich:

| | | |
|---|---|---|
| 2 Aeq. | Melamin . . . . . | $= C_{12}H_{12}N_{12}$ |
| — 1 „ | Ammoniak . . . . | $= -H_3N$ |
| = 1 Aeq. | Melam . . . . . | $= C_{12}H_9N_{11}$ |
| — 2 „ | Ammoniak . . . . | $= -H_6N_2$ |
| = 1 Aeq. | Glaucen . . . . . | $= C_{12}H_3N_9$ |
| — 1 „ | Ammoniak . . . . | $= -H_3N$ |
| = 2 Aeq. | Mellan . . . . . | $= C_{12}N_8$. |

Die von Voelckel erhaltenen schwefelhaltigen Körper, welche er, gleich wie die Sulfocyanwasserstoffsäure (Schwefelblausäure), als Sulfide betrachtet, sind:

| | Voelckel. | | Berzelius. |
|---|---|---|---|
| Alphensulfid | $= (C_{10}H_9N_{10})S.HS$ | oder | $(C_{10}H_9N_{10}S_2).H$. |
| Phalensulfid | $= (C_{12}H_{11}N_{12})S.HS$ | „ | $(C_{12}H_{11}N_{12}S_2).H$. |
| Phelensulfid | $= (C_{14}H_{13}N_{14})S.HS$ | „ | $(C_{14}H_{13}N_{14}S_2).H$. |
| Argensulfid | $= (C_{16}H_{15}N_{16})S.HS$ | „ | $(C_{16}H_{15}N_{16}S_2).H$. |

*Bd.*

**Ammoniumsulfureta.** Von bestimmten Verbindungen des Ammoniums mit Schwefel existiren nicht nur die fünf, welche den Schwefelungsstufen des Kalium entsprechen, worin sich die Aequivalente des Schwefels zum Metall verhalten wie 1, 2, 3, 4 und 5 zu 1, sondern man kennt noch ein sechstes Sulfuret. Zur Darstellung der fünf ersten empfiehlt Berzelius das der darzustellenden Schwefelungsstufe entsprechende Schwefelkalium mit überschüssigem Salmiak zu mengen und vorsichtig zu sublimiren.

**Ammoniumsulfuret. — Einfach Schwefelammonium; einfach Hydrothion-Ammoniak. — $NH_4S$.**

Wenn man bei einer Kälte von — 18° 2 Vol. trocknes Ammoniakgas mit 1 Vol. trocknem Schwefelwasserstoffgas zusammen bringt, so verdichten sich die Gase vollständig zu weifsem, pulverigen einfach Schwefelammonium. Es ist jedoch zweckmäfsig, das Ammoniakgas etwas überschüssig hinzuzubringen (Bineau [1]). — Durch vorsichtige Sublimation eines innigen Gemenges von Salmiak mit Kaliumsulfuret erhält man es nur dann, wenn die Vorlage bis — 18° abgekühlt ist. — In wässriger Lösung erhält man es, wenn man wässriges Ammoniak in zwei gleiche Theile theilt, die eine Hälfte völlig mit Schwefelwasserstoff sättigt und dann die andere Hälfte zusetzt.

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. T. 70. p. 261.

Digitized by

Das trocken dargestellte Sulfuret bildet farblose Krystalle, die stark alkalisch reagiren und sich, sobald die Temperatur bedeutend über —18° steigt, unter Verlust der Hälfte ihres Ammoniaks in Ammoniumsulfhydrat, $\dot{N}H_4S.HS$, verwandeln. Diese Zersetzung findet selbst in einer Atmosphäre von Ammoniakgas statt. — Mit den elektronegativen Schwefelmetallen und anderen Sulfiden verbindet es sich als Basis zu zahlreichen Schwefelsalzen.

Ammoniumbisulfuret: $\dot{N}H_4S_2$. Es ist bisher nur in aufgelöster Form erhalten, durch gelinde Digestion des vorigen in einer verschlossenen Flasche mit Schwefelblumen bis zur Sättigung. Man erhält so eine blassgelbe Lösung, woraus Säuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff Schwefel fällen.

Ammoniumtrisulfuret und Ammoniumquadrisulfuret sind zwar bisher noch nicht näher untersucht, doch sollen beide in fester Form bestehen können, so wie auch verbunden mit sehr wenig Wasser; bei Zusatz von mehr Wasser löst sich Ammoniumbisulfuret unter Abscheidung von Schwefel auf.

Ammoniumquintisulfuret: $\dot{N}H_4S_5$. Es entsteht durch Sublimation von Kaliumquintisulfuret mit Chlorammonium. Man erhält es krystallisirt, doch gemengt mit Ammoniumsulfhydrat, wenn man Ammoniakgas mit Schwefeldampf gemengt durch ein glühendes Porcellanrohr leitet. — In schönen Krystallen wird es, nach Fritsche erhalten, wenn man gesättigtes wässriges Ammoniak mit Schwefelwasserstoff völlig sättigt, dann Schwefelpulver zusetzt und Ammoniak zuleitet, worauf dieses wieder mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird. Man fährt so abwechselnd fort, bis die Flüssigkeit nach der letzten Sättigung mit Schwefelwasserstoff in der Kälte erstarrt. Durch Erwärmen auf + 40° löst man alles noch einmal auf und lässt dann in einer verschlossenen Flasche langsam erkalten.

Auf diese Weise dargestellt bildet es orangerothe, vierseitige Prismen, mit schiefer auf die Seitenkante aufgesetzter Endfläche. In Weingeist lösen sie sich anfangs unzersetzt, bald nachher krystallisirt aber Schwefel aus der Lösung. Durch Wasser zerfallen die Krystalle gleich in sich lösendes Bisulfuret und in zähen Schwefel. An der Luft, zumal an feuchter, verlieren die Krystalle Ammoniumsulfhydrat und es bleibt krystallisirter Schwefel, gemengt mit unterschwefligsaurem Ammoniak, zurück. In warmer trockner Luft verliert es Ammoniak und Ammoniumsulfhydrat, wo dann Ammoniumseptisulfuret zurückbleibt; nämlich:

$$6\,\dot{N}H_4S_5 = 4\,\dot{N}H_4S_7 + NH_3 + \dot{N}H_4S.HS.$$

Ammoniumseptisulfuret: $\dot{N}H_4S_7$. Man überlässt krystallisirtes Quintisulfuret (s. dieses) in einem weiten mit trockner Luft gefüllten Gefäfse der freiwilligen Zersetzung, dabei bildet sich an den Wänden des Gefäfses ein Beschlag von Ammoniumsulfhydrat, während sich die Masse der Krystalle des Quintisulfuretes in ein Aggregat von Krystallen des Septisulfurets verwandelt. Dieselbe Zersetzung erleidet das Quintisulfuret, wenn seine Krystalle durch schwaches Erwärmen nochmal in ihrer Mutterlauge gelöst werden; beim Erkalten unter einer weiten Glocke krystallisirt dann das Septisulfuret. Es bildet rubinrothe Krystalle, die viel beständiger sind, als die vorigen Sulfurete. Es wird erst bei einer Temperatur

Digitized by Google

über 300° vollständig zersetzt. Von Wasser, selbst von Salzsäure wird es nur langsam zersetzt.

Ein Gemenge verschiedener Ammoniumsulfurete, in Vereinigung mit wenig Wasser, wurde früher unter dem Namen: *Spiritus sulphuris Beguini* oder *Liquor fumans Boylii* durch Destillation von 1 Th. Schwefel mit 2 Th. ungelöschtem Kalk und 2 Th. Salmiak erhalten; eine dunkelgelbe, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die durch Sättigung mit Schwefel dickflüssig, ölartig wird, dann aber nicht mehr raucht. *Bd.*

Ampelin, von Laurent in dem durch trockne Destillation mehrerer Sorten bituminösen Schiefers, Ampelits, Alaunschiefers erhaltenen Oele entdeckt. Die in den jüngeren Kalkformationen häufig vorkommenden bituminösen Schiefer geben bei trockner Destillation ein Oel, welches schon bei 86° C. zu sieden beginnt, dessen Siedepunkt aber bis zu 300 fast gleichmäfsig sich fortwährend erhöht. Fractionirte Destillation lieferte kein Oel von constantem Siedepunkt, aber die bei verschiedenen Temperaturen übergehenden Oele enthielten sämmtlich Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältniss gleicher Aequivalente. Wird das zwischen 200 und 280° übergehende Oel mit Schwefelsäure geschüttelt, darauf mit Wasser gewaschen und mit sehr verdünnter Kalilauge während 24 Stunden öfter bewegt, die Kalilauge alsdann von dem darüber schwimmenden Oele abgezogen und mit Schwefelsäure übersättigt, so scheidet sich ein Oel ab, welches in dem 20fachen Volumen Wasser mit Zurücklassung eines unlöslichen Brandöls löslich ist. Dies ist das Ampelin. Schwefelsäure, mehrere andere Säuren und Salze, selbst kohlensaure Alkalien machen das Wasser zur Lösung unfähig und bewirken die Abscheidung des Ampelins. Es ist gelblich, erstarrt selbst bei — 20° nicht, ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Destillation wird es zerstört, es destillirt ein farbloses Oel und Wasser über und Kohle bleibt zurück. Salpetersäure wirkt unter Bildung von Oxalsäure und einer harzigen Substanz sehr heftig darauf ein. Es soll, nach Laurent, Aehnlichkeit mit Kreosot haben. Die Untersuchung hebt aber keinesweges die Zweifel, ob es nicht ein Gemenge mehrerer mit Kali verbindbarer Oele ist. *V.*

Ampelinsäure, von Laurent durch Destillation der aus dem bituminösen Schiefer erhaltenenen Oele mit Salpetersäure dargestellt. Wenn die unter 150° C. übergehenden Antheile des durch Destillation aus dem bituminösen Schiefer darstellbaren Oeles mit concentrirter Salpetersäure gekocht werden, bis der gröfste Theil derselben verdampft ist, so setzen sich aus der abgenommenen sauren Flüssigkeit bei hinreichendem Abdampfen Flocken von Ampelinsäure ab, die man mit kaltem Wasser wäscht und sublimirt.

Die Ampelinsäure ist farblos, ohne Geruch, schmilzt erst über 260°, sublimirt in mikroskopischen Nadeln, ist unlöslich in kaltem, schwer in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Sie wird von heifser concentrirter Schwefelsäure aufgenommen und durch Wasser daraus unverändert gefällt. Auf glühende Kohlen geworfen sublimirt ein Theil, ein anderer verbrennt unter Verbreitung eines Geruches, der anzeigt, dass durch die Einwirkung der Salpetersäure eine stickstoffhaltige Säure entstanden ist. Mit den Alkalien bildet sie leichtlösliche Salze. Die Ampelinsäure ist nicht analysirt worden. *V.*

Digitized by Google

Amyl, hypothetisches Radikal der Amylverbindungen. Formel: $C_{10}H_{11}$. Zeichen: Amy. Atomgewicht: 887,5. Hypothetisches specifisches Gewicht seines Dampfes = 4,9062.

| | |
|---|---|
| 5 Vol. Kohlendampf . . . . . | 4,1461 |
| 11 „ Wasserstoff . . . . . | 0,7601 |
| 1 Vol. Amyldampf . . . . . | 4,9062. |

Amyläther s. Amyloxyd.

Amylalkohol s. Amyloxydhydrat.

Amylbromür, — bromwasserstoffsaures Amylen. — von Cahours entdeckt. Formel: $C_{10}H_{11}Br$.

Es geht beim Erhitzen eines Gemenges von 15 Th. Amyloxydhydrat, 1 Th. Phosphor und $2^2/_3$ Th. Brom langsam in die Vorlage über. Mit Wasser sorgfältig gewaschen, über Chlorcalcium entwässert und abermals destillirt, bildet es eine farblose in Wasser unlösliche, darin untersinkende, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch und scharfem Geschmack. Es lässt sich schwer entzünden und brennt mit grünlicher Flamme; wird im Sonnenlichte nicht verändert. Das specifische Gewicht seines Dampfes und sein Kochpunkt sind nicht bestimmt. Von wässriger Kalilauge wird es nicht verändert, aber von Kali, in Alkohol gelöst, leicht zersetzt. (Cahours). *H. K.*

Amylchloral s. Amyloxydhydrat, Verwandlungen durch Chlor.

Amylchlorür, — chlorwasserstoffsaures Amylen, Chlorwasserstoffamyläther, — von Cahours entdeckt. Formel: $C_{10}H_{11}Cl$.

Amyloxydhydrat und concentrirte Salzsäure vermischen sich zu einer homogenen Flüssigkeit, bei deren Destillation das Amylchlorür als eine leichte ölartige Flüssigkeit übergeht, welche sich nicht mit Salzsäure mengt und daher auf dem Destillate schwimmt. Durch öfteres Zurückgiefsen der übergegangenen Flüssigkeit und wiederholte Destillation wird der gröfste Theil des Amylalkohols leicht in die Chlorverbindung übergeführt. (Balard). Das auf diese Weise erhaltene Amylchlorür bildet, nachdem man es zur Trennung des noch beigemengten Fuselöls einige Male mit neuen Portionen concentrirter Salzsäure und zuletzt mit Wasser geschüttelt hat, ein leichtes farbloses, neutrales Liquidum von ziemlich angenehmem ätherartigen Geruch, siedet zwischen 100° und 101° und brennt mit leuchtender, grüngesäumter Flamme. Es wird nicht von Wasser und Salzsäure, aber leicht von Amyloxydhydrat, Alkohol und Aether gelöst. Das specifische Gewicht seines Dampfes beträgt 3,77 (Balard).

| | |
|---|---|
| $^1/_2$ Vol. Amylgas . . . . . | 2,452 |
| $^1/_2$ „ Chlor . . . . . | 1,224 |
| 1 Vol. Amylchlorür . . . . . | 3,676. |

Nach Cahours bildet sich das Amylchlorür ebenfalls durch Destillation eines Gemenges aus gleichen Gewichtstheilen Amyloxydhydrat und Phosphorchlorid. Die übergegangene Flüssigkeit mit alkalihaltigem Wasser gewaschen und davon abdestillirt, besitzt die obigen Eigenschaften.

Eine alkoholische Lösung des Amylchlorürs wird nicht durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, noch durch weingeistige Kalilauge in der

Digitized by Google

Kälte zerlegt. Erst beim Erhitzen scheidet sich Chlorkalium aus, wobei Amyloxyd (s. d.) gebildet wird.

Durch Einwirkung von trocknem Chlorgas im Sonnenlichte verwandelt sich das Amylchlorür unter Salzsäurebildung in eine ziemlich klare, farblose Flüssigkeit von starkem camphorartigen Geruch von der Zusammensetzung $C_{10}H_3Cl_9$. Man könnte sie als ein Chloramyl betrachten, worin 8 Aeq. Wasserstoff durch 8 Aeq. Chlor vertreten sind $= C_{10}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_8\end{matrix}\right\}Cl$; oder wenn hierbei das Amylradikal eine ähnliche Zerlegung erleidet, wie das Aethyl, so würde seine rationelle Zusammensetzung durch die Formel: $(C_8\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_6\end{matrix}\right)\urcorner C_2Cl_3$ auszudrücken seyn, d. h. es würde als das Chlorid des Valeryls zu betrachten seyn, in dessen Paarling ($C_8H_9$) zwei Drittel Wasserstoff durch Chlor substituirt sind. *H. K.*

Amylcyanür, von Cahours entdeckt. Formel: $C_{10}H_{11}Cy$. Es wird durch trockne Destillation eines innigen Gemenges von 1 Th. Cyankalium und 3 Th. wasserfreies amyloxydschwefelsaures Kali erhalten. Das in die Vorlage übergegangene, gewöhnlich gelb gefärbte, rohe Product wird durch wiederholtes Schütteln mit Wasser von dem beigemengten Cyanammonium und kohlensauren Ammoniak gereinigt, darauf über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Das Amylcyanür ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum von 0,8061 specifischem Gewicht bei 20°, in Wasser schwer, in Alkohol dagegen leicht löslich. Es besitzt einen eigenthümlichen, widerlichen Geruch, siedet constant bei 146°, und verbrennt mit leuchtender, rufsender Flamme. Sein Dampf wiegt 3,333 (Frankland und Kolbe), und enthält demnach $^1/_2$ Vol. Amyl mit $^1/_2$ Vol. Cyan ohne Condensation zu 1 Vol. verbunden. — Seine alkoholische Lösung wird nicht durch salpetersaures Silber gefällt. Durch anhaltendes Kochen mit wässriger, oder besser mit weingeistiger Kalilauge zerfällt es in Ammoniak und capronsaures Kali:

$$\underbrace{C_{10}H_{11}Cy}_{\text{Amylcyanür}} + KO + 3HO = \underbrace{KO.(C_{10}H_{11})\urcorner C_2O_3}_{\text{Capronsaures Kali}} + NH_3.$$

Mit Kalium erwärmt giebt es Cyankalium, und unter anderen noch nicht näher studirten Producten eine dem Kyanäthin ähnliche organische Base (A. W. Hofmann). *H. K.*

Amyldithionsäure, — Amylunterschwefelsäure. — Rationelle Formel der wasserhaltigen Säure: $HO.(C_{10}H_{11})\urcorner S_2O_5$.

Unter diesem Namen soll sowohl die vor Kurzem von Medloc beschriebene Amylunterschwefelsäure[1]), welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Schwefelcyanamyl entsteht, als auch die von Gerathewohl entdeckte und von ihm Sulfamylschwefelsäure ($= HO.C_{10}H_{11}S_2O_4$) genannte Verbindung abgehandelt werden, in welche das Amylsulfhydrat beim Erhitzen mit Salpetersäure übergeht.

Die Amyldithionsäure wird aus dem Amylsulfhydrat dargestellt, indem man Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht in einer tubulirten, mit Vorlage versehenen Retorte schwach erhitzt und durch den Tubulus Amylsulfhydrat in kleinen Portionen hinzufügt. Die Oxydation geht unter einer lebhaften Entwickelung von salpetrigsauren Dämpfen, durch welche

[1]) Annalen der Chemie Bd. 69. S. 225.

Digitized by

sich die auf der sauren Flüssigkeit schwimmenden Tropfen des Oels anfangs dunkelroth färben, und mit grofser Heftigkeit vor sich, so dass leicht der ganze Inhalt der Retorte herausgeschleudert wird, wenn man mit dem Zusatz des Amylmercaptan zu rasch verfährt. Der Process ist beendet, sobald die Säure nicht mehr einwirkt. Der gröfste Theil des hinzugefügten Oeles wird hierbei aufgelöst, der nicht zersetzte oder wenigstens nicht in die Säure umgewandelte Theil, welcher die Oberfläche der sauren Flüssigkeit bedeckt, wird davon abgehoben und die zurückbleidende saure Lösung im Wasserbade abgedunstet, bis alle Salpetersäure verdampft ist (Gerathewohl).

Aus dem Schwefelcyanamyl wird die Amyldithionsäure am besten auf die Weise erhalten, dass man es mit einem gleichen Theile mäfsig concentrirter Salpetersäure mischt, und nachdem die erste stürmische Reaction vorüber ist, bei gelinder Wärme destillirt. Dabei entwickelt sich eine reichliche Menge Kohlensäure, Stickstoff, Stickoxyd und salpetrige Säure. Die Flüssigkeit enthält gewöhnlich etwas Schwefelsäure, und zwar um so mehr davon, eine je concentrirtere Säure man angewandt hat. Nachdem man das Destillat einige Male in die Retorte zurückgegossen und von Zeit zu Zeit neue Salpetersäure hinzugefügt hat, ist die Umwandlung des Schwefelcyanamyls in Amyldithionsäure beendet. Nach der ersten Abdampfung der sauren Lösung im Wasserbade erhält man gewöhnlich eine rothe Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch und stechendem Geschmack, welche sich leicht im Wasser löst und nach dem abermaligen Abdampfen dieser wässrigen Lösung frei von Salpetersäure und beinahe farblos wird (Medlock).

Die auf die eine oder die andere Weise dargestellte Säure wird, um sie zu reinigen, namentlich um sie von der beigemengten Schwefelsäure zu befreien, mit Wasser verdünnt, darauf mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, und das abfiltrirte lösliche Bleisalz durch Schwefelwasserstoff gefällt. Wird alsdann die vom Schwefelblei getrennte saure Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft, so erhält man die reine Amyldithionsäure als ein klares, farbloses, stark sauer reagirendes, dickflüssiges Liquidum, welches durch Stehen an der Luft Wasser anzieht und sich verflüssigt. Nach Medlock erstarrt sie im luftleeren Raume über Schwefelsäure allmälig zu einer körnigen krystallinischen Masse. Gerathewohl hat keine Krystalle, aber einen eigenthümlichen Geruch an ihr beobachtet, dessen Medlock keine Erwähnung thut. Vielleicht war diese Säure noch nicht völlig rein, und es steht zu vermuthen, dass die Verunreinigung derselben mit der riechenden Substanz einerseits die Krystallisation hinderte, anderseits die fehlerhaften Zahlenresultate verschuldet hat. — Die concentrirte Säure wird durch Erhitzen über 100° hinaus zersetzt und verkohlt unter Entwickelung widrig riechender Dämpfe.

Die Amyldithionsäure correspondirt sowohl hinsichtlich ihrer Entstehung wie in ihrer Zusammensetzungsweise mit der von Muspratt durch Oxydation des Schwefelcyanäthyls und Schwefelcyanmethyls erhaltenen Aethyl- und Methyldithionsäure. Sie kann als eine gepaarte Unterschwefelsäure, deren Paarling das Amylradical ausmacht, oder vielleicht richtiger als eine Oxydationsstufe des gepaarten Radicals $(C_{10}H_{11})\hat{}S_2$ betrachtet werden. Nach der letzteren Vorstellungsweise würde sie eine der Capronsäure ähnliche Constitution besitzen, wenn wir in dieser ebenfalls ein gepaartes Radical $=\overset{\circ}{S}(C_{10}H_{11})\hat{}C_2$ annehmen. Man könnte sich vorstellen, dass die von Gerathewohl beschriebene Sulfamylschwefel-

Digitized by Google

säure eine niedere Oxydationsstufe desselben Radicals $(C_{10}H_{11})\hat{}S_2$ wäre, und dass beide etwa in der nämlichen Beziehung zu einander ständen, wie die acetylige Säure zur Acetylsäure, nämlich:

$HO.(C_{10}H_{11})\hat{}S_2O_4$ — Sulfamylschwefelsäure
$HO.(C_{10}H_{11})\hat{}S_2O_5$ — Amyldithionsäure,

allein abgesehen von der grofsen Unwahrscheinlichkeit, welche die Annahme hat, dass sich durch Oxydation des Amylsulfhydrats und des Amylsulfocyanürs unter denselben Umständen zwei verschiedene Oxydationsstufen bilden sollen, und dass diese niedere Oxydationsstufe, welche bei der Oxydation des Schwefelcyanamyls offenbar der Bildung von Amyldithionsäure voraufgehen muss, nur in diesem Falle 1 At. Sauerstoff mehr aus der Salpetersäure aufnimmt, im anderen Falle dagegen nicht weiter verändert wird, stimmen auch die Analysen der sulfamylschwefelsauren Salze von Gerathewohl — die des Silbersalzes ausgenommen, deren Resultate mit keiner der beiden Formeln im Einklang zu bringen sind — weit besser mit der Formel der Amyldithionsäure überein. Gerathewohl leitet aus seinen zahlreichen Analysen des Barytsalzes die Formel $BaO.C_{10}H_{11}S_2O_4 + aq.$ ab, obschon er bei allen Versuchen 0,4 Wasserstoff weniger erhielt, als die Rechnung erfordert, nämlich 5,0 Procent statt 5,44 Procent; der gefundene Wasserstoffgehalt entspricht aber genau der Formel: $BaO.(C_{10}H_{11})\hat{}S_2O_5$. Die Annahme, dass die Sulfamylschwefelsäure mit der Amyldithionsäure identisch sey, gewinnt aufserdem noch dadurch sehr an Wahrscheinlichkeit, dass auch die von Löwig und Weidmann entdeckte Sulfäthylschwefelsäure von der später von Muspratt auf anderem Wege hervorgebrachten Aethyldithionsäure (s. d.) nicht verschieden ist. Dies schliefst indessen die Möglichkeit nicht aus, dass eine Amylunterdithionsäure von der Zusammensetzung der Sulfamylschwefelsäure wirklich existirt, und auf einem anderen Wege, vielleicht sogar durch Einwirkung einer schwächeren Salpetersäure auf Amylsulfhydrat oder Schwefelcyanamyl, erhalten werden kann. *H. K.*

Amyldithionsaure Salze. Sie werden am leichtesten durch Neutralisation der freien Säure mit den kohlensauren Salzen oder durch Fällen der Barytverbindung mit einem auflöslichen schwefelsauren Salze erhalten. Die bis jetzt bekannten Salze der Amyldithionsäure sind sämmtlich in Wasser und Alkohol löslich, leicht krystallisirbar und besitzen in ihren äufseren Eigenschaften die gröfste Aehnlichkeit mit den Salzen der Aethyldithionsäure.

Amyldithionsaurer Baryt: $BaO.(C_{10}H_{11})\hat{}S_2O_5$, krystallisirt beim Verdampfen im Wasserbade in farblosen, durchsichtigen, fettig anzufühlenden Blättchen, beim freiwilligen Verdunsten der concentrirten Lösung in gröfseren perlglänzenden Schuppen. Die lufttrocknen Krystalle sind wasserfrei, sie bedürfen zu ihrer Lösung 10 Th. Wasser von 19° und vertragen eine ziemlich hohe Temperatur (über 160°), ehe sie zersetzt werden.

Amyldithionsaures Bleioxyd: $PbO.(C_{10}H_{11})\hat{}S_2O_5$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der nicht zu concentrirten Lösung in farblosen, seideartigen Nadeln. Eine gesättigte heifse Lösung erstarrt nach dem Erkalten durch die ganze Masse. Das lufttrockne Salz enthält Wasser; bei 100° im luftleeren Raume getrocknet ist es wasserfrei. In höherer Temperatur wird es zersetzt, wobei sich Dämpfe von höchst widrigem Geruche entwickeln.

Digitized by Google

Amyldithionsaures Kupferoxyd: $CuO.(C_{10}H_{11})\hat{}S_2O_5$. Die durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kupferoxyd erhaltene Lösung wird im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und die filtrirte Lösung in engen Gefäfsen der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei es schwierig in krystallinischen Blättchen anschiefst. Es ist ebenfalls wasserfrei (Medlock).

Amyldithionsaures Silberoxyd: $AgO.(C_{10}H_{11})\hat{}S_2O_5$. Die bis zu einem gewissen Concentrationsgrade abgedampfte Lösung krystallisirt in farblosen rhombischen Tafeln, weiter abgedampft erstarrt sie zu einer amorphen, dem Eiweifs ähnlichen Gallerte, die unter dem Mikroskop bei 250facher Vergröfserung wie ein aus feinen verwebten Haaren bestehender Filz erscheint. Das von Gerathewohl analysirte Salz scheint bereits eine Zersetzung erlitten zu haben oder auf andere Weise verunreinigt gewesen zu seyn; denn der gefundene procentische Gehalt an Kohlenstoff beträgt beinahe 2 Procent weniger, als die Rechnung verlangt.

Die Salze der Amyldithionsäure mit Ammoniak, Kali und Kalk krystallisiren in farblosen Blättchen und sind in Wasser und Alkohol löslich. *H. K.*

Amylen. Das Amyloxydhydrat erleidet durch Einwirkung von Schwefelsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, Phosphorsäure und Chlorzink in der Wärme eine ähnliche Zersetzung wie der Alkohol. Durch den Verlust von 2 Aeq. Wasser verwandelt es sich in ein Gemenge mehrer flüssiger Kohlenwasserstoffe von verschiedenem Atomgewicht und Siedepunkte, die gleiche Zusammensetzung mit dem ölbildenden Gase besitzen.

Nach Balard mischen sich Amyloxydhydrat und concentrirte am Aräometer 70° zeigende Chlorzinklösung beim Erwärmen zu einer homogenen Flüssigkeit, welche bei circa 130° C. siedet. Das Destillat, der Rectification unterworfen, beginnt bei 60° zu kochen, worauf der Siedepunkt allmälig bis auf 300° steigt. Das flüchtigste Product, durch fractionirte Destillation gesondert und darauf mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, ist ein sehr leicht bewegliches, auf der Säure schwimmendes Liquidum, dessen Geruch im hohen Grade an den des faulenden Kohls erinnert. Es siedet bei 39° C. Seine Dampfdichte beträgt 2,68. Balard hält demnach das Atomgewicht dieses Kohlenwasserstoffs durch die Formel $C_{10}H_{10}$ ausgedrückt, und hat ihm den Namen Amylen gegeben.

Wird der Theil des Products, von dem das Amylen abdestillirt ist, mit frischem Chlorzink behandelt und das Destillat wiederholt in die Retorte auf das Chlorzink zurückgegossen, so sammelt sich zuletzt auf der Salzlösung eine ölige Flüssigkeit, welche sich nicht mehr mit jener mischt. Diese beginnt bei 160° an zu sieden, worauf der Kochpunkt sich allmälig bis auf 300° erhöht. Der bei 160° C. siedende Theil dieses Oels ist farblos, leichter als Wasser; er besitzt einen eigenthümlichen aromatischen Geruch und in Gasform ein specifisches Gewicht von 4,9, welches gerade das Doppelte beträgt von dem des Amylens. Dieser Körper, wahrscheinlich $C_{20}H_{20}$, von Balard Paramylen genannt, ist identisch mit der von Cahours Amylen (Amylol, Berzelius) genannten Verbindung, welche er durch Behandlung des Amyloxydhydrats mit Phosphorsäure erhielt. — Balard vermuthet noch die Existenz eines dritten Kohlenwasserstoffs $C_{40}H_{40}$, des Metamylens, welcher einen Bestandtheil des zwischen 160 und 300° siedenden Oels ausmacht, und dessen spe-

Digitized by Google

cifisches Gewicht in Dampfform 9,8 betragen müsste; es ist indess nicht gelungen, diese Verbindung von der vorigen völlig zu befreien.

Aufser diesen flüssigen Kohlenwasserstoffen soll, nach Medlock, noch ein gasförmiger, ebenfalls von der Zusammensetzung des ölbildenden Gases (vielleicht Ditetrylgas: $C_8H_8$) gebildet werden, dessen Eigenschaften noch nicht näher beschrieben sind. *H. K.*

Amyljodür — jodwasserstoffsaures Amylen. — Formel: $C_{10}H_{11}I$, von Cahours entdeckt.

Es entsteht durch Destillation von 15 Th. Amyloxydhydrat, 1 Th. Phosphor und 8 Th. Jod, wobei es langsam übergeht. Das Product wird mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und davon abdestillirt. So gereinigt bildet das Jodamyl ein farbloses, in Wasser untersinkendes Liquidum von lauchartigem Geruch und scharfem, stechendem Geschmack. Es ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar, siedet bei 120°. Das specifische Gewicht seines Dampfes beträgt 6,675 ($^1/_2$ Vol. Amyl und $^1/_2$ Vol. Jod, zu 1 Volumen ohne Condensation verbunden, geben ein specif. Gewicht von 6,837). Erst beim Sieden lässt es sich durch einen brennenden Körper entzünden und verbrennt dann mit purpurrother Flamme. Dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, röthet es sich; durch wässrige Kalilauge wird es nicht verändert, aber von weingeistiger Kalilösung beim Erwärmen leicht in Jodkalium und Amyloxyd (?) verwandelt (Cahours). *H. K.*

Amylmercaptan, syn. mit Amylsulfhydrat.

Amyloid nennt Schleiden eine von ihm entdeckte, von ihm und Th. Vogel untersuchte Substanz, welche die Zellenwände in den Samen von *Schotia latifolia* und *speciosa Hymenaea Courbaril*, *Alcanna urens* und *Tamarindus indica* bilden.

Die Zellen enthalten eine geringe Menge eines körnigen, in Alkohol, kaltem und kochendem Wasser unlöslichen Schleimes, der durch Jod brandgelb gefärbt wird. Die Zellenwandung aber nimmt, mit alkoholischer Jodlösung befeuchtet, eine prachtvoll blaue Farbe an; wird sie mit kaltem Wasser zerrieben oder besser längere Zeit gekocht, so löst sich ein Theil zu einer kleisterähnlichen, beim Erkalten — selbst bei bedeutender Concentration — nicht gelatinirenden Masse. Die rückständigen Theile der Zellenwände färben sich mit Jodtinctur, auch nach sehr langem Kochen mit erneutem Wasser, intensiv blau. Die wässrige Lösung wird durch in Wasser gelöstes Jod nur gelb gefärbt, durch alkoholische Jodlösung aber als blaue Gallerte gefällt. Die blaue Gallerte löst sich mit gelber Farbe in destillirtem Wasser, Schwefelsäure fällt sie daraus in braunen Flocken. Absoluter Alkohol schlägt das Amyloid aus der wässrigen Lösung in weifsen Flocken nieder, welche durch Jod nicht wieder blau gefärbt werden. Es ist in verdünnter Kalilauge wie in Wasser löslich. Durch Zusatz von Jod und Säure wird die Lösung als blaue Gallerte gefällt; sie ist in destillirtem Wasser löslich, Zusatz von Säure schlägt sie nun aber nicht mehr nieder. Auch verdünnte Säuren lösen sie auf, concentrirte Schwefelsäure mit brauner Farbe unter Abscheidung von Jod. Ob die Substanz in Zucker übergehen könne, ist nicht untersucht. *V.*

Amylol s. Amylen.

Amyloxalsäure s. Amyloxydoxalsäure.

Digitized by Google

## Amyloxyd — Amyläther. — Formel: $C_{10}H_{11}O$.

Wird Amyloxydhydrat mit Schwefelsäure destillirt, so fängt das Gemenge bei ohngefähr 100° C. unter Entwickelung von schwefliger Säure an sich zu färben, und zuletzt bleibt ein pechschwarzer Rückstand. Das Destillat, durch Schütteln mit doppelt chromsaurem Kali von schwefliger Säure befreit, ist ein Gemenge von Fuselöl mit Amyloxyd. Dasselbe wird mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, worin letzteres auflöslich ist, die oben auf schwimmende Schicht abgehoben, darauf das in Schwefelsäure Gelöste durch Zusatz von Wasser gefällt, und das abgeschiedene Liquidum durch wiederholtes Schütteln mit Wasser gereinigt und über Chlorcalcium getrocknet. Wenn man alsdann das so behandelte Product der fractionirten Destillation unterwirft, so geht zwischen 175° und 183° C. eine farblose, ätherartig riechende Verbindung über, welche die Zusammensetzung des Amyloxyd und ein specif. Gewicht von 0,779 bei 22° besitzt (Gaultier de Claubry; Rieckher).

Eine mit jener isomere Verbindung soll, nach Balard, entstehen, wenn man Amylchlorür mit einer Auflösung von geschmolzenem Kalihydrat in absolutem Alkohol in einer starken, hermetisch verschlossenen Glasröhre eine Zeitlang einer Temperatur von 100° aussetzt, wobei sich Chlorkalium ausscheidet, während Amyloxyd aufgelöst bleibt. Letztere Verbindung, über deren Trennung vom Alkohol Balard nichts Näheres angiebt, soll einen angenehmen ätherartigen Geruch besitzen und bei 111° C. sieden. Eine Analyse wurde nicht davon angestellt, noch sind seine Eigenschaften genauer beschrieben. *H. K.*

## Amyloxydhydrat — Amylalkohol, Amylgeist, Kartoffelfuselöl, Amylenbihydrat (Cahours). — Im unreinen Zustande als Fuselöl lange bekannt. Seine chemische Natur wurde zuerst von Cahours ermittelt.

Formel: $C_{10}H_{11}O.HO$. Zeichen: AmyO.HO.

Zusammensetzung (Dumas, Cahours, Balard):

| | | | |
|---|---|---|---|
| 10 Aeq. | Kohlenstoff ..... | 750 ... | 68,2 |
| 12 „ | Wasserstoff ..... | 150 ... | 13,6 |
| 2 „ | Sauerstoff ..... | 200 ... | 18,2 |
| | | 1100 | 100,0. |

In Gasform:

| | | |
|---|---|---|
| ½ Vol. | Amyloxyd ..... | 2,7304 |
| ½ „ | Wasserdampf ..... | 0,3109 |
| 1 Vol. | Amyloxydhydrat .... | 3,0413. |

Diese der Reihe der Alkohole angehörende Substanz bildet den Hauptbestandtheil des unter dem Namen Fuselöl bekannten, bei der Destillation des Kartoffel- oder Tresternbranntweins mit diesem übergehenden Nebenproducts. Das unreine Fuselöl (s.d.), welches aufser Amyloxydhydrat gewöhnlich noch wässrigen Alkohol und häufig auch kleine Mengen von Valeriansäure beigemengt enthält, wird durch wiederholtes Schütteln mit erneueten Portionen von Wasser, deren erste mit etwas Kalilauge versetzt ist, vom Alkohol und der freien Säure gereinigt und darauf der fractionirten Destillation unterworfen. Wenn der Siedepunkt 132° C. erreicht hat, auf welchem Grade er sich lange Zeit unverändert erhält, wird die Vorlage gewechselt. Das bei dieser Temperatur Uebergehende ist fast reines

Digitized by Google

wasserfreies Amyloxydhydrat, und kann durch wiederholte fractionirte Destillation vollkommen gereinigt werden, indem man immer nur die ersten zwei Drittel des Destillats auffängt. — Das Amyloxydhydrat ist ohne Zweifel gleich dem Alkohol ein Product der Gährung; seine Bildung aus der Kartoffelstärke oder dem Traubenzucker lässt sich durch folgende Gleichung erklären (s. Gährung S. 223):

$$\underbrace{5(C_{12}H_{12}O_{12})}_{\text{Traubenzucker}} = \underbrace{4(C_{11}H_2O_{12})}_{\text{Amyloxydhydrat}} + 12\,HO + 20CO_2.$$

Das reine Amyloxydhydrat ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum von 0,818 specifischem Gewicht bei 15°. Es besitzt einen penetranten, zum Husten reizenden, erstickenden Fuselgeruch und einen brennenden Geschmack, ist wenig löslich im Wasser, dem es dessen ungeachtet den Fuselgeruch im hohen Grade ertheilt, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar, siedet bei 133°, ist entzündlich und verbrennt mit blauer Farbe. Das specifische Gewicht seines Dampfes beträgt 3,147 nach übereinstimmenden Versuchen von Dumas und Cahours. Der Luft ausgesetzt, zeigt es nach längerer Zeit eine schwach saure Reaction, wahrscheinlich in Folge einer Oxydation und Bildung von Valeriansäure.

Der Amylalkohol geht fast genau unter denselben Verhältnissen, welche die Essigsäurebildung aus dem Alkohol zu Wege bringen, in die entsprechende Säure, in Valeriansäure über:

$$\underbrace{C_{10}H_{11}O.HO}_{\text{Amyloxydhydrat}} + 4\,O = \underbrace{HO.C_{10}H_9O_3}_{\text{Valeriansäure.}} + 2\,HO$$

Diese Oxydation erfolgt namentlich durch Berührung des gereinigten Fuselöls mit Platinschwarz bei Zutritt der Luft, ferner unter Wasserstoffentwickelung beim Erhitzen desselben mit einem Ueberschuss von Kalikalk bis 230°, und endlich durch Destillation eines Gemisches von Fuselöl, zweifach chromsaurem Kali oder Braunstein und Schwefelsäure (s. Valeriansäure).

Verwandlungen des Amyloxydhydrats. 1. Durch Schwefelsäure. Aufser dem Amyloxyd (s. d.) und den unter Amylen abgehandelten Kohlenwasserstoffen entstehen, nach Gaultier de Claubry, durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Amyloxydhydrat in der Wärme noch zwei andere Verbindungen: a) eine bei 96° siedende farblose Flüssigkeit von starkem betäubenden Geruch und sehr bitterem Geschmack; sie ist in Schwefelsäure löslich und hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_2$; b) eine ätherartig riechende, nicht bitter schmeckende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{10}H_{11}O_2$. — Dabei entwickelt sich viel schweflige Säure und in der Retorte bleibt eine dunkel gefärbte, schwefelhaltige Substanz zurück, deren Zusammensetzung und Eigenschaften nicht näher ermittelt wurden. Wahrscheinlich sind jene beiden sauerstoffhaltigen Verbindungen Gemenge von Amyloxyd, Amylen und Amyloxydhydrat.

2. Durch Salpetersäure. Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht auf den Amylalkohol ein; beim Erwärmen tritt eine lebhafte Reaction ein, und es destillirt eine ölartige Flüssigkeit über, welche aus einem Gemenge von Valeriansäure und salpetrigsaurem Amyloxyd (s. d.), nebst freier Blausäure, bestehen soll.

3. Durch Chlorgas. Trocknes Chlorgas wird in Menge von Amyloxydhydrat absorbirt, wobei eine starke Erhitzung eintritt, und unter Entwickelung einer reichlichen Menge salzsaurer Dämpfe ein chlor-

Digitized by

haltiges Product gebildet wird, welches die Zusammensetzung $C_{20}H_{17}Cl_3O_2$ haben soll, aber ohne Zweifel ein Gemenge verschiedener Substitutionsproducte und jedenfalls nicht das Endproduct dieser Zersetzung ist. Es ist, wegen der Aehnlichkeit seiner Bildung mit der des Chlorals, Chloramylal, Amylchloral genannt, obgleich seine Zusammensetzung nicht entfernt der des Chlorals entspricht.

4. Durch Erhitzen. Leitet man die Dämpfe des Amyloxydhydrats durch eine glühende Röhre, so zerfällt es in verschiedene gasförmige Körper; unter diesen findet sich als Hauptproduct der Kohlenwasserstoff $C_6H_6$, welcher sich in jeder Beziehung dem ölbildenden Gase und Ditetrylgase analog verhält (A. W. Hofmann). *H. K.*

Amyloxydoxalsäure — zweifach oxalsaures Amyloxyd — von Balard entdeckt. Formel: $C_{10}H_{11}O.C_2O_3 + HO.C_2O_3$.

Wird Amyloxydhydrat mit einem Ueberschufs an krystallisirter Oxalsäure anhaltend erhitzt, so erhält man zwei Schichten, eine untere, welche aus einer gesättigten wässrigen Lösung von Oxalsäure besteht, und eine darüber stehende Oelschicht von starkem wanzenartigen Geruch, welche heifs abgehoben, in der Kälte noch Krystalle von Oxalsäure absetzt. Dies ist die Amyloxydoxalsäure. Sie besitzt einen sauren Geschmack, und zersetzt die kohlensauren Basen unter Bildung von amyloxydoxalsauren Salzen. Bis 262° erhitzt zerfällt sie in Oxalsäure und oxalsaures Amyloxyd, welches überdestillirt. Balard hat nicht angegeben, ob die Amyloxydoxalsäure sich mit Wasser mischt, oder ob sie dadurch zerlegt wird. Sie ist bis jetzt nicht im reinen Zustande dargestellt. *H. K.*

Amyloxydoxalsaure Salze. Sie sind im Wasser löslich, und sowohl im trocknen Zustande wie in Auflösung durch Wärme noch leichter zersetzbar, als die amyloxydschwefelsauren Salze, woher es kommt, dass sie alle den der Säure eigenthümlichen Geruch nach Wanzen besitzen.

Amyloxydoxalsaures Kali entsteht durch Zersetzung des Kalksalzes mit kohlensaurem Kali, und scheidet sich aus der vom kohlensauren Kalk abfiltrirten Lösung beim Verdunsten in perlmutterglänzenden Blättchen ab, die einen starken Fettglanz besitzen.

Amyloxydoxalsaurer Kalk: $C_{10}H_{11}O.C_2O_3 + CaO.C_2O_3 + 2$ aq. Die rohe Amyloxydoxalsäure mit kohlensaurem Kalk gesättigt, giebt an warmes Wasser die Kalkverbindung ab, welche daraus beim Erkalten in rectangulären Blättern anschiefst. Das lufttrockne Salz enthält zwei Atome Krystallwasser, die aber nicht durch Trocknen bei 100° ausgetrieben werden können, weil es schon unterhalb dieser Temperatur in oxalsauren Kalk, Oxalsäure und Amyloxydhydrat zerlegt wird.

Amyloxydoxalsaures Silberoxyd: $C_{10}H_{11}O.C_2O_3 + AgO.C_2O_3$, scheidet sich nach dem Vermischen der warmen Auflösungen des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd beim Erkalten in wasserfreien fettglänzenden Schuppen ab, die sich leicht am Tageslichte schwärzen und während des Aufbewahrens langsam zersetzen. *H. K.*

Amyloxydschwefelsäure — Sulfamylsäure (Cahours); Amylschwefelsäure; zweifach schwefelsaures Amyloxyd (Berz.) — von Cahours entdeckt.

Formel: $C_{10}H_{11}O.SO_3 + HO.SO_3$.

Digitized by Google

Diese der Aetherschwefelsäure correspondirende Säure entsteht durch Vermischen gleicher Gewichtstheile wasserfreien Amyloxydhydrats und concentrirter Schwefelsäure, wobei sich die Mischung erhitzt und bräunt, ohne jedoch schweflige Säure auszugeben. Die saure Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, darauf mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, und die filtrirte Lösung bei gelinder Wärme zur Krystallisation verdampft. Die Krystalle sind in der Regel gefärbt; sie werden daher, nachdem man sie von der Mutterlauge möglichst befreit hat, wieder in Wasser gelöst und die Lösung mit Thierkohle behandelt. Nach zwei- oder dreimal wiederholtem Umkrystallisiren erhält man das Salz rein. Wird alsdann zu der klaren Auflösung so lange Schwefelsäure hinzugefügt, bis aller Baryt genau ausgefällt ist, und die filtrirte saure Flüssigkeit im Exsiccator langsam verdampft, so erhält man die Amyloxydschwefelsäure als einen dicken Syrup, zuweilen auch in feinen Nadeln krystallisirt. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, hat einen stark sauren, zugleich bitteren Geschmack, und treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen mit Leichtigkeit aus. Im concentrirten Zustande verträgt sie weder Erwärmen noch selbst Abdampfen im Vacuum; sie erleidet dabei die nämliche Zersetzung, wie die verdünnte Säure beim Kochen, in Schwefelsäure und Amyloxydhydrat. *H. K.*

Amyloxydschwefelsaure Salze. Sie lassen sich gleich der Aetherschwefelsäure als Doppelsalze betrachten von schwefelsaurem Amyloxyd mit schwefelsaurem Metalloxyd, worin die Base des letzten Gliedes gegen andere Basen ausgetauscht werden kann. Sie werden am besten durch Neutralisation der freien Säure mit den betreffenden kohlensauren Salzen dargestellt. Sie sind ohne Ausnahme in Wasser, die meisten auch in Alkohol, leicht löslich und krystallisirbar. Ihre neutralen wässrigen Auflösungen werden beim Kochen zersetzt, wenn sie nicht freies Alkali enthalten.

Amyloxydschwefelsaurer Baryt: $C_{10}H_{11}O.SO_3 + BaO.SO_3 + \varepsilon q.$ (bei 100°). Krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, schmeckt bitter, ist in kochendem Alkohol löslich, in Aether schwerlöslich. Beim Kochen der wässrigen Lösung schlägt sich schwefelsaurer Baryt nieder, und die Flüssigkeit wird sauer von freier Schwefelsäure, während sich Amyloxydhydrat in ölartigen Tropfen abscheidet. Das lufttrockne Salz enthält 2 Atome Krystallwasser, wovon es die Hälfte bei 100° verliert. Das trockne Salz erleidet erst über 200° eine Zersetzung in schwefelsauren Baryt und eine ölartige flüchtige Verbindung von unbekannter Zusammensetzung.

Amyloxydschwefelsaures Bleioxyd: $C_{10}H_{11}O.SO_3 + PbO.SO_3 + aq.$ (im lufttrocknen Zustande). Es bildet kleine weifse Blättchen von süfsem, hintennach etwas bitterem Geschmack. Die wässrige Auflösung zersetzt sich nach einiger Zeit schon in der Kälte unter Abscheidung von schwefelsaurem Bleioxyd. Beim Kochen geschieht dies sogleich. Es ist nicht angegeben, ob das eine Atom Krystallwasser beim Erhitzen bis 100° fortgeht. Wahrscheinlich erleidet das lufttrockne Salz schon unter 100° eine Zersetzung.

Amyloxydschwefelsaures Kali: $C_{10}H_{11}O.SO_3 + KO.SO_3$, krystallisirt beim freiwilligen Verdampfen in farblosen concentrisch grup-



Digitized by Google

pirten Nadeln, schmeckt bitter und enthält kein Krystallwasser. Die wässrige Auflösung dieses Salzes, durch einige Tropfen freien Kalis schwach alkalisch gemacht, lässt sich unter fortwährendem Sieden bis zur Krystallisation abdampfen, ohne verändert zu werden.

Amyloxydschwefelsaurer Kalk: $C_{10}H_{11}O.SO_3 + CaO.SO_3 + aq.$, bildet weifse, warzenförmige, fettig anzufühlende Krystalle, die ein Atom Wasser enthalten. Die wässrige Lösung besitzt einen bitteren, beifsenden Geschmack und wird beim Erwärmen leicht zersetzt.

Die Amyloxydschwefelsäure bildet ferner mit Kobaltoxyd ein in rosenrothen Blättern krystallisirendes Salz, mit Kupferoxyd feine seideglänzende, grünblaue Krystalle, mit Silberoxyd farblose, leicht lösliche Blättchen. *H. K.*

Amyloxydsulfokohlensäure — Xanthamylsäure (Balard); zweifach Amyl-Oxysulfocarbonat (Berzelius) — von Erdmann dargestellt. Formel: $C_{10}H_{11}O.CS_2 + HO.CS_2$, (nach Berzelius $(C_{10}H_{11}O.CO_2 + HO.CO_2) + 2\,(C_{10}H_{11}S.CS_2 + HS.CS_2)$ vergl. Aethersulfokohlensäure.

Sie scheidet sich beim Uebergiefsen des Kalisalzes mit verdünnter Salzsäure als eine blassgelbe ölartige Verbindung ab, welche sauer reagirt, einen sehr unangenehmen durchdringenden Geruch besitzt, und, entzündet, mit leuchtender Flamme brennt. Sie ist nur wenig schwerer als Wasser, und wird davon sehr bald zersetzt. Auf die Haut gebracht, bewirkt sie eine gelbe Färbung derselben.

Amyloxydsulfokohlensaures Kali: $C_{10}H_{11}O.CS_2 + KO.CS_2$. Es wird erhalten, wenn man eine Lösung von geschmolzenem, vom Krystallwasser befreiten Kalihydrat in wasserfreiem Amyloxydhydrat bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction mit Kohlensulfid versetzt, wobei sich das Gemisch anfangs erwärmt und beim Erkalten zu einem Brei von glänzenden blassgelben Schuppen erstarrt. Das Salz wird darauf durch Waschen mit wasserfreiem Aether, worin es nur wenig löslich ist, von der Mutterlauge befreit und zwischen oft erneuertem Fliefspapier ausgepresst.

Die lufttrockne Verbindung ist wasserfrei, in Alkohol und Wasser, besonders in der Wärme, mit gelber Farbe leicht löslich und besitzt einen sehr bitteren Geschmack. Durch Umkrystallisiren aus den heifs gesättigten Lösungen kann sie leicht von grofser Reinheit erhalten werden.

Die Salze der schweren Metalle mit der Amyloxydsulfokohlensäure sind meist unlöslich; sie lassen sich durch Fällung des Kalisalzes mit auflöslichen Metallsalzen darstellen. Essigsaures Bleioxyd erzeugt damit einen weifsen, beim Kochen sich schwärzenden Niederschlag; schwefelsaures Kupferoxyd eine citrongelbe flockige, Quecksilberchlorid eine weifse, beim Kochen beständige und salpetersaures Silberoxyd eine weifse, sowohl am Lichte wie beim gelinden Erwärmen sich leicht schwärzende Fällung.

Nach Desains[1]) erleidet das amyloxydsulfokohlensaure Kali, wenn es nach Zusatz von ein wenig Wasser mit gepulvertem Jod behandelt wird, eine eigenthümliche, der des aethersulfokohlensauren Salzes analoge Zersetzung, wobei sich das Jod mit dem Kalium verbindet und ein gelbes

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. T. XX, p. 496.

Digitized by Google

riechendes Oel auf der Jodkaliumlösung abgeschieden wird. Wenn man das Jod ohne hinlänglichen Zusatz von Wasser sogleich zu dem Kalisalze hinzufügt, so tritt nicht selten eine so starke Erhitzung der Mischung ein, dass sich die neue Verbindung zersetzt. Durch Waschen mit Wasser gereinigt und über Chlorcalcium getrocknet, besitzt das Oel folgende Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}O.C_2S_4O$. Es ist schwer zu bestimmen, in welcher Weise man sich die Gruppirung der Atome zu denken hat, noch geben die bis jetzt studirten Zersetzungsproducte desselben Aufschluss darüber.

Wird diese ölartige Verbindung für sich in einer Retorte erhitzt, so geräth sie bei 187° ins Kochen, und unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Kohlensäure und den Dämpfen von Schwefelkohlenstoff geht eine bernsteingelbe, stark ätherartig riechende Flüssigkeit in die Vorlage über, deren Zusammensetzung die Formel $C_{10}H_{11}O.CS_2$ entspricht. *H. K.*

Amyloxydweinsäure — zweifach weinsaures Amyloxyd — von Balard entdeckt. Formel: $C_{10}H_{11}O.C_4H_2O_5 + HO.C_4H_2O_5$.

Sie entsteht, wenn man Weinsäure in Amyloxydhydrat auflöst und den Ueberschuss des letzteren abdestillirt. Dabei geht eine saure Flüssigkeit und eine ätherartige Verbindung, vielleicht weinsaures Amyloxyd, in die Vorlage über, und in der Retorte bleibt eine syrupartige Masse zurück, woraus sich nach Verlauf von 24 Stunden eine weifse Substanz niederschlägt, die durch Aether, worin sie unlöslich ist, von der syrupartigen Flüssigkeit getrennt werden kann. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt die Amyloxydweinsäure in Gestalt eines sauren, sehr bitter schmeckenden Syrups zurück. Sie treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen und vereinigt sich mit den Basen zu neutralen Doppelsalzen. Es sind nur zwei derselben untersucht.

Amyloxydweinsaure Kalkerde: $C_{10}H_{11}O.C_4H_2O_5 + CaO.C_4H_2O_5$ (?), durch Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Kalk erhalten, krystallisirt beim Erkalten der warmen gesättigten Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen.

Amyloxydweinsaures Silberoxyd: $C_{10}H_{11}O.C_4H_2O_5 + AgO.C_4H_2O_5$, schlägt sich beim Vermischen einer gesättigten Lösung des Kalksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd in perlmutterglänzenden Blättern nieder. Verdünnte Lösungen erzeugen keinen Niederschlag, da das Salz im Wasser ziemlich auflöslich ist. Das lufttrockne Salz ist wasserfrei. *H. K.*

Amylsulfhydrat — Schwefelwasserstoff-Schwefelamyl, Amylmercaptan — von Krutzsch zuerst dargestellt. Formel: $C_{10}H_{11}S.HS$. Es entsteht durch Destillation der gemischten concentrirten Lösungen von amyloxydschwefelsaurem Kali und von Kaliumsulfhydrat, welches mit Schwefelwasserstoff vollkommen gesättigt seyn muss — aus einem Oel- oder Chlorcalciumbade, um das Stofsen zu verhindern —. Das mit dem Wasser übergehende Oel wird abgehoben, mit Wasser einige Male gewaschen, darauf über Chlorcalcium getrocknet und noch einmal für sich destillirt. Es wird ebenfalls gebildet, wenn man eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat mit Chloramyl destillirt, das Destillat mit Wasser ver-



Digitized by Google

mischt, und durch Schütteln mit Wasser vom beigemengten Alkohol befreit (Balard). Das gereinigte Sulfhydrat ist eine farblose, das Licht stark brechende, ölartige Flüssigkeit von sehr durchdringendem zwiebelartigen Geruch. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; siedet bei 117° C. und hat ein specifisches Gewicht von 0,835 bei 21° C. Das specifische Gewicht seines Dampfes beträgt 3,631 (Krutzsch). Ein Volumen enthält demnach $^1/_2$ Vol. Schwefelamyl und $^1/_2$ Vol. Schwefelwasserstoff, ohne Condensation verbunden.

Das Amylsulfhydrat wird von Kalilauge auch in der Wärme nicht verändert; aber mit Metallsalzen in Berührung findet leicht ein Austausch des Wasserstoffs gegen die Metalle statt, wobei die in dem Art. Amylsulfuret (s. d.) beschriebenen sogenannten Amylmercaptide entstehen. — Ueber sein Verhalten gegen Salpetersäure s. Amyldithionsäure.

*H. K.*

Amylsulfocyanür, $C_{10}H_{11}.CyS_2$, wird nach Ossian Henry erhalten, wenn man gleiche Volumina krystallisirtes amyloxydschwefelsaures Kali und Schwefelcyankalium — zwei Theile amyloxydschwefelsauren Kalk und ein Theil Schwefelcyankalium (Medlock) — innig gemengt, in einer weiten mit gut abgekühlter Vorlage versehenen Retorte destillirt. Das mit Wasser in reichlicher Menge übergehende, auf diesem schwimmende rohe, schwach gelb gefärbte Oel besitzt einen sehr intensiven knoblauchartigen, beim Erwärmen etwas citronenartigen Geruch. Wiederholt mit geschmolzenem Chlorcalcium behandelt und destillirt, liefert es eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche zwischen 170° und 260° siedet. Man erhält durch fractionirte Destillation ein constant bei 197° siedendes Product, welches die obige Zusammensetzung hat.

Das reine Schwefelcyanamyl ist eine hellgelbe, ölartige, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit, welche sich beim Aufbewahren dunkler färbt, in Alkohol und Aether löslich, und durch Wasser, worin sie unlöslich ist, daraus fällbar. Es besitzt einen starken knoblauchartigen Geruch, siedet bei 197° — der berechnete Siedepunkt würde 203° seyn — hat bei 20° ein specifisches Gewicht von 0,905 und verbrennt mit weifser rufsender Flamme. — Ueber sein Verhalten gegen Salpetersäure s. Amyldithionsäure.

*H. K.*

Amylsulfuret — einfach Schwefelamyl — von Balard entdeckt. Formel: $C_{10}H_{11}S$.

Bei der Destillation einer Mischung von Amylchlorür mit einer alkoholischen Lösung von einfach Schwefelkalium, oder wenn man beide in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre anhaltend einer Temperatur von 100° C. aussetzt, entsteht Chlorkalium und einfach Schwefelamyl, welches nachher durch Zusatz von Wasser gefällt wird. Ueber Chlorcalcium getrocknet, bildet es eine farblose, stark nach Zwiebeln riechende und schmeckende Flüssigkeit; es ist leichter als Wasser, darin unlöslich, in Alkohol und Aether löslich und besitzt in Gasform ein specifisches Gewicht von 6,3.

Das einfach Schwefelamyl bildet mit den Schwefelmetallen eigenthümliche salzartige Verbindungen, welche sich den Mercaptiden des Aethyls anreihen und worin das Schwefelamyl (Amylsulfid) als negatives Glied aufzutreten scheint. Sie werden durch Fällung des Amylsulfhydrats mit auflöslichen Metallsalzen oder durch Behandlung desselben mit Metall-

Digitized by Google

oxyden hervorgebracht (Krutzsch). Bis jetzt sind erst wenige derselben dargestellt.

Amylsulfid-Blei scheidet sich als gelbes terpentinähnliches Coagulum aus, wenn man Amylsulfhydrat zu einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd bringt. Die Einwirkung auf Bleioxyd geht nur sehr langsam vor sich.

Amylsulfid-Kupfer, durch Fällung einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd erhalten, bildet eine grüne klebrige Masse. Kupferoxyd scheint vom Amylsulfhydrat nicht zersetzt zu werden.

Amylsulfid-Quecksilber — Amylmercaptid. — Amylsulfhydrat und Quecksilberoxyd wirken mit grofser Heftigkeit und unter starker Wärmeentwickelung auf einander ein und vereinigen sich zu einem klaren farblosen Liquidum, welches beim Erkalten zu einer blättrig und strahlig krystallinischen, durchscheinenden Masse erstarrt. Dieses Schwefeldoppelsalz ist im Wasser unlöslich, in siedendem Alkohol und Aether, obwohl nur in geringer Menge, löslich, woraus es sich beim Erkalten in krystallinischen Schuppen ausscheidet. Es schmilzt bei 100° zu einem klaren, farblosen Liquidum. Von Schwefelwasserstoff-haltigem Wasser wird es langsam zersetzt. Kalilauge, auch siedende, ist ohne Einwirkung darauf.

Amylsulfid-Wasserstoff s. Amylsulfhydrat.

Amylbisulfuret: $C_{10}H_{11}S_2$, wird nach Ossian Henry[1]) durch Destillation gleicher Volumina von krystallisirtem amyloxydschwefelsauren Kali und einer sehr concentrirten Lösung von zweifach Schwefelkalium erhalten. Die Verbindung geht dabei, mit Wasser gemengt, als eine gelbe ölartige Flüssigkeit in die Vorlage über. Sie ist leichter als Wasser, und besitzt einen starken penetranten Geruch. — Einige Male über geschmolzenes Chlorcalcium destillirt, zerfällt sie in zwei Producte; das eine, welches bei circa 210° siedet, ist fast reines einfach Schwefelamyl. Das andere Product siedet zwischen 248 und 260°. Die Flüssigkeit, deren Natur nicht weiter untersucht ist, besitzt eine schöne gelbe Bernsteinfarbe, einen sehr intensiven, durchdringenden Knoblauchgeruch, und verbrennt mit weifser, hoher, stark leuchtender Flamme. Ihr specif. Gewicht beträgt 0,918 bei 18° C. *H. K.*

## Amylxanthogensäure syn. mit Amyloxydsulfokohlensäure.

## Amylurethan s. Carbaminsaures Amyloxyd.

**Amyrin** nennt Bonastre das in kaltem Alkohol unlösliche, in heifsem Alkohol auflösliche krystallisirbare Harz des Elemi (s. d. Bd. II; S. 878). *H. K.*

**Anacardsäure**, *Acidum anacardicum.* Formel: $2\,HO.\,C_{44}H_{30}O_5$. Eine den fetten Säuren sich anschliefsende, in den Früchten von *Anacardium occidentale*, westindische Elephantenlaus, *noix d'acajou*, von Städeler entdeckte Substanz.

---

[1]) Comptes rendus T. XXVIII p. 48.

Digitized by Google

**Zusammensetzung der wasserfreien Säure:**

| | | | in 100 Theilen |
|---|---|---|---|
| 44 Aeq. | Kohlenstoff | 3300 | 79,08 |
| 30 „ | Wasserstoff | 375 | 8,96 |
| 5 „ | Sauerstoff | 500 | 11,96 |
| 1 Aeq. wasserfr. Anacards. | | = 4175 | 100,00. |

**Zusammensetzung der krystallisirten Säure:**

| | | | in 100 Theilen |
|---|---|---|---|
| 44 Aeq. | Kohlenstoff | 3300 | 75,04 |
| 32 „ | Wasserstoff | 400 | 9,07 |
| 7 „ | Sauerstoff | 700 | 15,89 |
| 1 Aeq. kryst. Anacardsäure | | 4400. | 100,00. |

Zwischen den Lamellen des Pericarpiums der Früchte von *Anacardium occidentale* findet sich ein brauner, öligflüssiger balsamartiger Körper, der aufser etwas Gerbsäure und Ammoniak eine Lösung von Anacardsäure in Cardol (s. d.) ist. Um daraus die Anacardsäure zu erhalten, löst man das durch Aether aus den Fruchthüllen ausgezogene, nach dem Abdestilliren desselben zurückbleibende und mit Wasser gewaschene Gemenge in seiner 15- bis 20fachen Menge Alkohol, und digerirt die Lösung mit überschüssigem Bleioxydhydrat, wodurch die Flüssigkeit ihre saure Reaction verliert, unlösliches anacardsaures Bleioxyd gebildet und zugleich ein braunes harziges Zersetzungsproduct des Cardols ausgefällt wird. Der abfiltrirte Bleiniederschlag wird mit Alkohol gewaschen, bis dieser, wenn er in Wasser getröpfelt wird, keine Trübung mehr veranlasst. Das Bleisalz, mit Wasser angerührt, wird durch Schwefelammonium zersetzt, das aufgelöste anacardsaure Ammoniak von dem Schwefelblei abfiltrirt, und durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt. Die Anacardsäure scheidet sich in weichen zusammenhängenden, nach einiger Zeit in der Kälte erstarrenden Massen ab, die man mit kaltem Wasser wäscht und in Alkohol löst, der etwas Schwefelblei und Schwefel zurücklässt. Man setzt so lange Wasser zu, bis sich eine geringe bleibende Trübung zeigt, erhitzt zum Kochen, und fügt tropfenweise Bleiessig zu, bis sich ölige dunkle Tropfen absetzen, welche vorzüglich den färbenden Körper neben einer nicht unbeträchtlichen Menge Anacardsäure enthalten. Nach 12 Stunden erscheint die Flüssigkeit klar und farblos; sie wird abgegossen und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen; dieser färbt sich nur roth und lässt die schwarze in Aether lösliche Bleiverbindung des färbenden Körpers zurück. Der alkoholische Auszug wird nach Verdünnung mit Wasser wieder wie der erste mit Bleiessig behandelt, der entstehende Niederschlag mit Alkohol ausgezogen und diese Operation, wenn sie lohnend erscheint, nochmals wiederholt. Die vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten werden kurze Zeit mit frisch gefälltem kohlensauren Baryt gekocht. Nach 12 Stunden hat sich eine braune Decke auf dem Baryt abgesetzt und die Lösung ist vollkommen farblos geworden; sie wird filtrirt, mit starkem Alkohol vermischt, zum Sieden erhitzt, und mit einer alkoholischen Lösung von Bleizucker gefällt. Kochen und Zusatz von starkem Alkohol sind nöthig, um die Bildung eines flockigen, schlecht auszuwaschenden Niederschlages zu verhindern.

Der entstandene weifse, pulvrige Niederschlag wird nach dem Aus-

Digitized by Google

waschen in Alkohol suspendirt, und durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt. Man destillirt den Alkohol ab, und vermischt den Rückstand mit viel Wasser. Hierbei scheidet sich die Anacardsäure zuerst ölig ab, sobald aber die letzten Antheile Alkohol freiwillig an der Luft verdunstet sind, erstarrt sie in der Kälte krystallinisch [1]).

Die Anacardsäure schmilzt bei 26° C.; erst nach einiger Zeit erstarrt sie wieder zu einer weifsen krystallinischen Masse, die keinen Geruch, einen schwach aromatischen brennenden Geschmack, aber keine blasenziehende Eigenschaften besitzt. Bei 100° riecht sie eigenthümlich, selbst bei 150° erleidet sie keine weitere Veränderung. Ueber 200° erhitzt zersetzt sie sich, indem ein leichtflüssiges öliges Product überdestillirt. Auf Papier giebt sie Fettflecken und brennt mit weifser rufsender Flamme. Sie ist schwerer als Wasser. Durch längeren Einfluss der Luft zerfliefst sie und nimmt einen ranzigen Geruch an. Alkohol und Aether lösen sie leicht, die Lösungen röthen stark Lackmuspapier.

Die alkoholische Lösung, mit trocknem salzsauren Gas bis zur Sättigung behandelt, lieferte keinen Aether; Wasser schied vielmehr die unveränderte Anacardsäure ab. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit schwach blutrother Färbung gelöst und durch Wasser unverändert wieder gefällt. Lässt man die schwefelsaure Lösung aber an der Luft stehen, bis die Schwefelsäure keine Feuchtigkeit mehr anzieht, so entsteht eine zähe harzähnliche Masse, die sich leicht in wässrigem Ammoniak löst. Säuren scheiden käseähnliche Flocken aus dieser Lösung ab.

Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die Anacardsäure ein. Es bildet sich eine harzige, schwammige, gelbliche Masse, die sich zu langen seideglänzenden Fäden ausziehen lässt. Beim Kochen mit starker Salpetersäure bildet sich zuerst eine schaumige Masse, die bei anhaltendem Sieden zum Theil gelöst wird, während ölige Tropfen zu Boden sinken, die sich bei fortgesetztem Erhitzen ebenfalls lösen. Kocht man bis zur Consistenz eines Syrups ein und überlässt diesen einige Zeit der Ruhe, so erstarrt er krystallinisch. Die Krystalle sublimiren, trocken erhitzt, unter theilweiser Verkohlung als ölige in der Kälte krystallinisch erstarrende Tropfen, welche Korksäure zu seyn scheinen. Die während des Siedens abdestillirte Salpetersäure, mit Kali gesättigt, verdampft, darauf wieder mit Schwefelsäure übersättigt und von Neuem der Destillation unterworfen, liefert ölige Tropfen auf dem Wasser schwimmend, deren Geruch sie als Buttersäure erkennen lässt. In Bezug auf diese Zersetzungsproducte kommt die Anacardsäure mit den fetten Säuren überein; ihrer atomistischen Zusammensetzung nach nähert sie sich offenbar der Oelsäure des Leinöls, aber wir kennen keine Verbindung derselben mit Lipyloxyd. *V.*

**Anacardsaure Salze.** Die Anacardsäure bildet mit den Basen theils krystallisirende, theils amorphe Salze; die neutralen enthalten 2 Aeq. Basis, welche die 2 Aeq. Wasser in der krystallisirten Säure vertreten; häufig wird jedoch nur 1 Aeq. des Hydratwassers durch 1 Aeq. der Basis vertreten, wie dies bei allen zweibasischen Säuren der Fall ist. Die wenigsten dieser Salze können bis 100° erhitzt werden, obwohl sie

---

[1]) Es ist nicht anzurathen, die Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoff zu zerlegen, da derselbe der ausgeschiedenen Säure hartnäckig anhängt und ihre krystallinische Abscheidung erschwert.

Digitized by Google

bei dieser Temperatur ihr Wasser noch nicht verlieren; sie zersetzen sich dabei unter Ausstofsung eines fettähnlichen Geruches.

Anacardsaures Ammoniumoxyd bildet sich durch Auflösung der Säure in wässrigem Ammoniak. Selbst bei dem Austrocknen der syrupartigen Flüssigkeit im luftleeren Raume verliert das Salz Ammoniak und bildet eine seifenartige nicht krystallinische Masse, die nur unter Zusatz von etwas Ammoniak wieder klare Lösungen mit Wasser giebt. Schon geringer Zusatz von Salmiak bewirkt ein Ausscheiden und Coaguliren der Verbindung.

Anacardsaurer Baryt: $2\,BaO\,.\,C_{44}H_{30}O_5$, erhält man durch Fällen einer Lösung von Chlorbaryum mit anacardsaurem Ammoniumoxyd als weifsen, während des Trocknens sich bräunenden Niederschlag.

Anacardsaures Bleioxyd: $2\,PbO\,.\,C_{44}H_{30}O_5$. Diesen weifsen, schweren, körnigen, unter dem Mikroskop als strahlige Kügelchen sich zeigenden Niederschlag bereitet man durch Fällung einer siedenden Lösung von Anacardsäure mit einer ebenfalls alkoholischen heifsen Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd. Beim Aufbewahren wird es bald gelb und nimmt einen ranzigen Geruch an.

Wenn man eine alkoholische Lösung von Anacardsäure mit so viel Wasser versetzt, als sie, ohne getrübt zu werden, zugemischt erhalten kann, und mit einer weingeistigen Bleizuckerlösung fällt, so scheidet sich der gröfste Theil der Säure mit Bleioxyd und essigsaurem Bleioxyd verbunden ($PbO\,.\,C_{44}H_{30}O_5 + PbO\,.\,C_4H_3O_3$) als zähe harzartige Masse aus. Diese wird unter gelindem Erwärmen in starkem essigsäurehaltigen Alkohol gelöst, die etwas trübe Flüssigkeit an einen kühlen Ort gestellt bis sie sich geklärt hat, dann von dem Bodensatz abgegossen und längere Zeit starker Kälte ausgesetzt, worauf sich das Salz in oft Wallnuss grofsen, strahlig kugelichen Gruppirungen abscheidet, dem Cholsterin sehr ähnlich im Ansehen. Der Rückstand von der ersten Lösung, mit der Mutterlauge digerirt, liefert neue Krystallisationen dieser Verbindung.

Sie ist weifs, kalkartig anzufühlen, perlmutterglänzend, bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich. Bei vorsichtigem Erwärmen bläht sie sich auf unter Entweichen von Essigsäure, und schmilzt dann zu einer öligen Flüssigkeit, die sich bei noch etwas erhöhter Temperatur sogleich bräunt und zersetzt. In kaltem Alkohol ist die Verbindung unlöslich, durch anhaltendes Waschen aber werden die Krystallflächen matt, und wenn man sie damit kocht, so scheidet sich neutrales anacardsaures Bleioxyd ab, während Essigsäure gelöst bleibt. Aether zerlegt die Verbindung in darin unlösliches essigsaures Bleioxyd und lösliches saures anacardsaures Bleioxyd, welches bei Verdampfung des Lösungsmittels als harzige Masse zurückbleibt. Lässt man die ätherische Lösung längere Zeit verschlossen stehen, oder versetzt man dieselbe mit Alkohol, so zerfällt das Salz in freie Säure und unlösliches neutrales anacardsaures Bleioxyd.

Anacardsaures Eisenoxyd: $2\,Fe_2O_3\,.\,3\,C_{44}H_{30}O_5 + Fe_2O_3\,.\,3\,HO + 6$ aq. Alkoholische Lösungen von Eisenchlorid und Anacardsäure in dem Verhältniss, dass auf je 3 Aeq. von letzterer 2 Aeq. des ersteren kommen, mit einander gemengt, geben bei tropfenweisem Zusatz von Ammoniak einen dunkelbraunen harzigen Absatz, der jedoch nicht alle Anacardsäure enthält, löslich in Aether, unlöslich in Alkohol und Wasser, und nach dem Trocknen hart und leicht zerreiblich ist. Bei 60°

Digitized by Google

getrocknet ist er nach obiger Formel zusammengesetzt. Gieſst man auf einmal so viel Ammoniak hinzu, dass die Säure gerade neutralisirt wird, so scheinen die beiden Atome Wasser der krystallisirten Säure durch 2 Aeq. Eisenoxyd vertreten zu werden, durch mehr Ammoniak scheint dem Salz ein Theil der Säure entzogen zu werden.

Anacardsaures Kali, neutrales: $2\,KO.C_{44}H_{30}O_5$ erhält man durch Versetzen einer nicht zu starken, vollkommen kaustischen Kalilauge mit Anacardsäure, so lange sich diese ohne Trübung darin auflöst. Wasser zersetzt das Salz nicht, leitet man aber in die Lösung Kohlensäure, so scheiden sich weiſse Flocken ab, welche saures anacardsaures Kali: $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}.C_{44}H_{30}O_5$ sind. Man trocknet die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage über Schwefelsäure ein, zieht das saure anacardsaure Salz durch Aether aus, und erhält dies beim Verdampfen des Aethers als weiſse, amorphe, in Alkohol und Wasser leicht lösliche, aber schon durch geringe Mengen fremder Salze daraus abscheidbare Masse.

Anacardsaurer Kalk: $2\,CaO.C_{44}H_{30}O_5 + 2$ aq. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Anacardsäure mit alkoholischer Chlorcalciumlösung, so entsteht kein Niederschlag, Zusatz von Ammoniak bewirkt aber einen gelatinösen, bisweilen körnigen Niederschlag. Ersterer trocknet zu braunen, schwer zu pulvernden Stücken ein und besitzt eine obiger Formel entsprechende Zusammensetzung, wenn er bei 60° getrocknet wird. Versucht man denselben im Wasserbade bei 100° zu trocknen, so scheint er 1 Aeq. Wasser zu verlieren, entwickelt aber dabei einen starken Geruch, der auf Zersetzung schlieſsen lässt.

Anacardsaures Silberoxyd: $\left.\begin{matrix}AgO\\HO\end{matrix}\right\}.C_{44}H_{30}O_5$. In concentrirten alkoholischen Lösungen von Anacardsäure wird durch neutrales salpetersaures Silberoxyd ein schwerer, weiſser, pulvriger Niederschlag erzeugt. Das Salz ist in freien Säuren sehr leicht löslich, deshalb bleibt ein Theil in der frei werdenden Salpetersäure gelöst, um so mehr, je verdünnter die Lösung ist, wenn man nicht etwas Ammoniak zufügt. Hat man viel davon zugesetzt, so schwärzt sich der Niederschlag leicht durch die Einwirkung des Lichtes, ja selbst im Dunkeln beim vollständigen Trocknen, und es findet theilweise Oxydation der Säure statt. Der ohne oder bei Zusatz von wenig Ammoniak entstehende Niederschlag ist wenig empfindlich gegen das Licht, kann bei 80° getrocknet werden und zersetzt sich erst bei 130°, wo er zu einer stahlblauen Masse zusammenschmilzt.

Das anacardsaure Eisenoxydul bildet eine weiſse an der Luft dunkel werdende Fällung, wenn man anacardsaures Ammoniumoxyd mit einer Eisenoxydullösung vermischt. Das entsprechende Kobaltsalz schlägt sich mit violetter, das Nickelsalz mit weiſser Farbe nieder.

*V.*

*Analyse, organische. Die organische Analyse ist in den letzten Jahren theils durch neue Methoden bereichert, theils sind die älteren modificirt und vereinfacht. Die wichtigsten Bereicherungen dieser Art sollen im Nachfolgenden beschrieben werden.

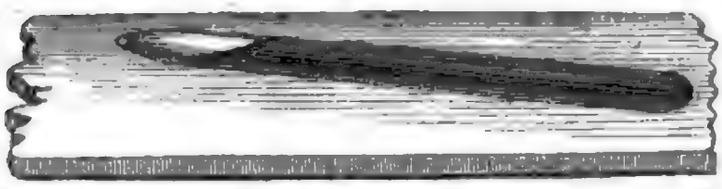
Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs. Unter den mancherlei in Vorschlag gebrachten Abänderungen der gebräuchlichen Methode der Elementaranalyse enthält vielleicht keine eine gröſsere Ver-

Digitized by Google

einfachung und Abkürzung derselben, als dasjenige Verfahren, welches seit langer Zeit von Bunsen angewandt und hinreichend erprobt ist. Ein wesentlicher Vortheil desselben besteht darin, dass es den zeitraubenden und beschwerlichen Gebrauch der Luftpumpe zum Austrocknen völlig entbehrlich macht und überhaupt eine viel kürzere Zeit für die Analyse in Anspruch nimmt. Bunsen's Verfahren unterscheidet sich von dem sonst gebräuchlichen durch die Aufbewahrung des heifsen Kupferoxyds, durch die Art der Abwägung der Substanz und ihrer Mischung mit Kupferoxyd.

Um das geglühte Kupferoxyd erkalten zu lassen und es in die Verbrennungsröhre einzufüllen, ohne dass es Feuchtigkeit aus der Luft aufnehmen kann, bedient sich Bunsen einer $1\frac{1}{2}$ Fufs langen und 1 Zoll weiten Röhre (Fig. 4.) von starkem, gut abgekühltem Glase, welche an einem Ende zugeschmolzen, am anderen Ende ausgezogen und so weit verengt ist, dass ihre Oeffnung nur noch 4 Linien Weite besitzt. Mit dieser inwendig sorgfältig gereinigten und getrockneten Röhre wird das frisch ausgeglühte, noch heifse Kupferoxyd aus dem Tiegel selbst geschöpft, indem man sie, von der einen Hand unten mit einem Tuche gefasst, mit dem offnen Ende stofsweise in rascher, zugleich drehender Bewegung in das Kupferoxyd eingräbt, — wobei man den Tiegel mit der anderen Hand mit Hülfe einer Zange in stark geneigter, fast horizontaler Richtung hält — und jedesmal nach dem zweiten oder dritten Stofse ein wenig abwärts neigt, damit das eingedrängte Oxyd hinabfalle, bis sie zuletzt fast ganz damit gefüllt ist. Bei einiger Uebung bedarf es dazu nur weniger Minuten Zeit. — Die Oeffnung wird darauf mit einem sorgfältig glatt geschnittenen Körkchen verschlossen, und das allmälig erkaltende Kupferoxyd, so gegen Feuchtigkeit geschützt, bis zum Gebrauch aufbewahrt. Es gewährt grofse Erleichterung und Zeitersparniss, wenn man gleich so viel Kupferoxyd in das Füllrohr schöpft, als man zu zwei oder drei Analysen bedarf. Bei gutem Verschluss ist der Inhalt nach mehreren Tagen noch brauchbar, auch wenn man davon bereits einen Theil verbraucht und die Röhre schon mehrmals geöffnet hat.

Fig. 4.



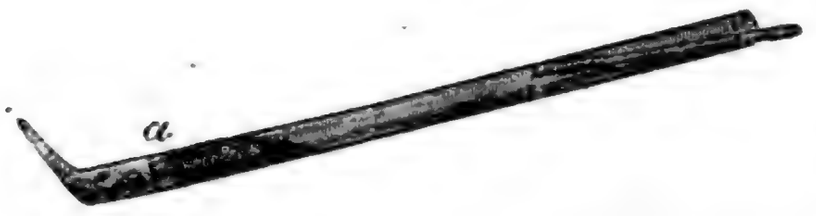
Zum Abwägen der zu analysirenden, festen, pulverförmigen Substanz wendet Bunsen ein 10 bis 12 Zoll langes, am einen Ende zugeschmolzenes, dünnwandiges Glasröhrchen von etwa 3 Linien innerem Durchmesser an, dessen offenes Ende durch ein kleines glattes Körkchen verschliefsbar ist. Von der fein gepulverten, getrockneten Substanz wird in dasselbe so viel, als zu einer Reihe von Bestimmungen oder gleich zu sämmtlichen Analysen erforderlich ist, auf die nämliche Weise aus dem Schälchen oder Uhrglase, worin man sie getrocknet hat, eingefüllt, wie es vorhin von dem Kupferoxyd angegeben ist, wozu bei einiger Geschicklichkeit kaum $\frac{1}{2}$ Minute Zeit in Anspruch genommen wird. Das Röhrchen muss inwendig nicht nur vollkommen trocken seyn, sondern auch spiegelglatte Wände haben, damit das feine Pulver daran so wenig wie möglich adhärirt. Es wird nach der Füllung sogleich verkorkt und auswendig sorgfältig gereinigt.

Das Füllen der hinten zu einer Spitze ausgezogenen, zuvor getrockneten und mit ein wenig Kupferoxyd ausgespülten Verbrennungsröhre ge-

Digitized by Google

schieht auf folgende Weise. Man bringt zuerst in das hintere Ende derselben eine 3 bis 4 Zoll lange Schicht Kupferoxyd, dadurch dass man das Füllrohr mit seiner Mündung auf ihre Oeffnung setzt, beide alsdann umkehrt, und so vereinigt einige Mal auf und ab bewegt. — Diese Manipulation erfordert einige Vorsicht, weil die Spitze des Füllrohrs leicht abbricht, wenn man es bei dem Auf- und Abbewegen oder Drehen nicht in gleicher Richtung mit der Verbrennungsröhre hält. — Kurz zuvor ist das die organische Substanz enthaltende Röhrchen, dessen Gewicht in der Regel nur wenige Gramme beträgt, mit dem Kork genau gewogen. Nachdem man den Kork behutsam abgezogen hat, so dass kein Stäubchen dabei verloren geht, führt man es mit dem offnen Ende so tief wie möglich in die Verbrennungsröhre ein und giefst daraus, während beide, wie in Fig. 5, ein wenig abwärts geneigt sind, durch Drehen desselben nach Gutdünken die zur Analyse nöthige Quantität aus. Man drückt hierbei, wie in Fig. 5 angedeutet ist, den Rand der Mündung des Röhrchens gelinde gegen die obere Wand des Verbrennungsrohres, um zu verhindern, dass sie mit dem bereits ausgeschütteten Pulver, welches gröfstentheils noch in der Nähe liegt, weiter in Berührung komme.

Fig. 5.




Sobald man auf diese Weise eine genügende Menge davon ausgegossen hat, bringt man die Verbrennungsröhre wieder in eine horizontale Lage, so dass das Röhrchen dadurch eine etwas geneigte Stellung bekommt, nämlich mit dem verschlossenen Ende abwärts gekehrt ist. Wenn man es alsdann unter fortgesetzter drehender Bewegung langsam herauszieht, so fallen die pulverförmigen Theile, welche am Rande der Oeffnung liegen, wieder auf den Boden zurück, wenigstens wird die Stelle frei, welche den Kork umschliefst. Es wird darauf augenblicklich wieder verkorkt und gewogen, während dem man die Verbrennungsröhre ebenfalls durch einen Kork verschlossen hält. Die Gewichtsdifferenz giebt die Menge der ausgeschütteten, zur Verbrennung angewandten Substanz.

Man giefst alsdann aus dem Füllrohr eine der vorigen gleiche Menge Kupferoxyd in die Verbrennungsröhre, und spült damit zugleich die an den Wänden derselben noch haftenden Partikelchen der zuvor eingebrachten Substanz hinunter, so dass sich nun hinten eine etwa 8 Zoll lange Lage von Kupferoxyd befind t, in deren Mitte letztere angehäuft liegt.

Die Mischung geschieht vermittelst eines korkzieherförmig (einmal) gewundenen, vorn zugespitzten, blanken Eisendrahts, Fig 6, durch rasche, theils drehende, theils auf- und abwärts gehende Bewegung. Sie ist in wenigen Minuten beendet, und bei pulverförmigen Körpern, welche nicht zusammenbacken, wie Stärke, so vollständig, dass die kleinsten Theilchen mit dem Auge nicht mehr unterschieden werden können.

Fig. 6.

Bei der Verbrennung schwer mischbarer Körper ist dasselbe Verfahren zu beobachten, welches bei sehr kohlenstoffreichen und schwierig zu verbrennenden Substanzen Anwendung finden muss. Steinkohle, Naph-

Digitized by Google

talin, Benzol und ähnliche Verbindungen lassen sich nämlich nie vollständig mit bloſsem Kupferoxyd, letztere eben so wenig mit chromsaurem Bleioxyd verbrennen, weil dieses schmilzt und dann den flüchtigen Stoffen nur eine einzige kleine, oxydirende Fläche darbietet. Die unvollkommene Verbrennung von Benzol u. a. mit Kupferoxyd, eine Erscheinung, welche früher unbemerkt blieb, weil man das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu hoch annahm, scheint in der Bildung von Kohlenkupfer seinen Grund zu haben, welches dadurch entsteht, dass die Dämpfe dieser flüchtigen, kohlenstoffreichen Substanzen zuletzt über eine Schicht schon reducirten, glühenden metallischen Kupfers streichen müssen, auf welchem sie dann Kohle absetzen, wovon ein Theil aus Mangel an Sauerstoff unverbrannt bleibt. Eine Anzahl mit gröfster Sorgfalt angestellter Analysen von Naphtalin, Benzol u. a. mit bloſsem Kupferoxyd hat ergeben, dass der Kohlenstoffgehalt dabei in der Regel mindestens um $^1/_2$ Procent zu niedrig ausfällt, dass der Verlust sich mitunter sogar bis auf 1 Procent beläuft.

In solchen Fällen ist es unumgänglich nothwendig, die Verbrennung durch freien Sauerstoff zu vollenden. Zu diesem Zwecke bringt man gleich anfangs in das hintere Ende der noch leeren Verbrennungsröhre 3 bis 4 erbsengroſse Stücke von frisch geschmolzenem, noch heiſsem überchlorsauren Kali, wie man es durch Schmelzen von chlorsaurem Kali erhält. — Ueberchlorsaures Kali eignet sich besser dazu, als chlorsaures Salz, weil es erst bei etwas höherer Temperatur schmilzt und einen gleichförmigeren Strom von Sauerstoff giebt. — Um jenem, beim nachherigen Schmelzen schäumenden und sich aufblähenden Salze Raum zu geben und zugleich das Zusammenschmelzen mit dem Kupferoxyd zu vermeiden, scheidet man beide am besten durch einen frisch ausgeglühten, heiſsen Asbestpropfen *a*, Fig. 6, den man etwa bis einen Zoll weit vom hinteren Ende in die Röhre einführt, worauf man mit dem Einfüllen des Kupferoxyds und dem Mischen wie oben verfährt. — Sollten dem Mischungsdrahte nach dem Mischen noch kleine staubförmige Theile anhängen, was jedoch nie vorkommt, wenn er eine glatte blanke Oberfläche hat, so kann man dieselben in einer neuen Schicht von Kupferoxyd, welche man aus dem Füllrohr auf die erstere gieſst, in der Verbrennungsröhre selbst vollkommen abspülen. Dieselbe wird schlieſslich ganz mit Kupferoxyd gefüllt, oder wenn die Substanz Stickstoff (oder Chlor) enthält, vorn mit einer möchlichst langen und dichten Lage von Kupferdrehspänen versehen. Es ist beachtenswerth, dass frisch reducirtes Kupfer auf seiner matten, porösen Oberfläche lange Zeit eine ansehnliche Menge Wasserstoffgas condensirt zurückhält, und nach längerem Liegen an der Luft sich im gleichen Maafse als eine sehr hygroskopische Substanz ausweist. Aus diesem Grunde muss man die Kupferdrehspäne jedesmal zuvor im Wasserbade längere Zeit erhitzen und dann noch warm in die Verbrennungsröhre einführen, dabei jedoch möglichst wenig mit den Fingern berühren. Ohne diese Vorsicht würde man einen sehr bemerkbaren Ueberschuss von Wasser im Chlorcalciumrohr erhalten.

Der Gang der Analyse unterscheidet sich in Nichts von dem gewöhnlichen; erst zuletzt, wenn das Kupferoxyd seiner ganzen Länge nach rothglüht und die Gasentwickelung nachlässt, wird der hintere, das überchlorsaure Kali enthaltende Theil der Röhre, der bis dahin durch eine Kohle nur so weit erwärmt war, dass sich daselbst keine Flüssigkeit condensiren konnte, durch Umlegen mit Kohlen behutsam erhitzt, so dass man einen langsamen Strom von Sauerstoff erhält, welcher die im

Digitized by Google

Apparat vorhandene Kohlensäure vor sich hertreibt, meistens aber, wenn man nicht zu viel überchlorsaures Kali angewendet hat, von dem während der Verbrennung reducirten Kupfer so vollständig absorbirt wird, dass in dem Stande der Flüssigkeit im Kaliapparate kaum eine Aenderung wahrzunehmen ist. Bei so grofsem Ueberschuss an freiem Sauerstoffgas, dass es den ganzen Apparat erfüllt und alle Kohlensäure austreibt, ist es überflüssig, die hintere Spitze der Verbrennungsröhre abzubrechen und Luft hindurch zu saugen. In diesem Falle sind aber das Chlorcalciumrohr wie der Kaliapparat, welche vor dem Versuch mit atmosphärischer Luft gewogen waren, mit Sauerstoff gefüllt. Im anderen Falle, wo die Verdrängung der Kohlensäure nach Abbrechen der Spitze durch Einsaugen der Luft bewirkt werden muss, wird der Sauerstoff derselben von dem glühenden Kupfer absorbirt und es gelangt nur Stickstoff in die beiden Apparate. Wollte man daher die Wägung derselben ohne Weiteres vornehmen, so würde man man im einen Falle unfehlbar einen Gewichtsüberschuss, im andern einen Verlust erhalten. Man hat deshalb nie zu versäumen, durch das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat, nachdem sie von der Verbrennungsröhre getrennt sind, noch einige Cubikzoll atmosphärische Luft hindurch zu saugen und dadurch das andere eingeschlossene Gas zu verdrängen.

Die Fehlerquelle, welche daraus entspringt, dass sich das durch die Kaliflüssigkeit streichende trockne Gas darin mit Wasserdampf sättigt, und diesen mit sich fortreifst, wird am sichersten und ohne die geringste Unbequemlichkeit dadurch vermieden, dass man ein etwa 3 Zoll langes, an dem einen Ende mit einer feinen Oeffnung versehenes Röhrchen, welches mit Stückchen geschmolzenen Kalihydrats gefüllt ist, durch einen Kork und Siegellak mit dem vorderen Schenkel des Kaliapparates luftdicht verbindet, so dass es einen integrirenden Theil desselben ausmacht, dessen Erneuerung nur selten nöthig wird.

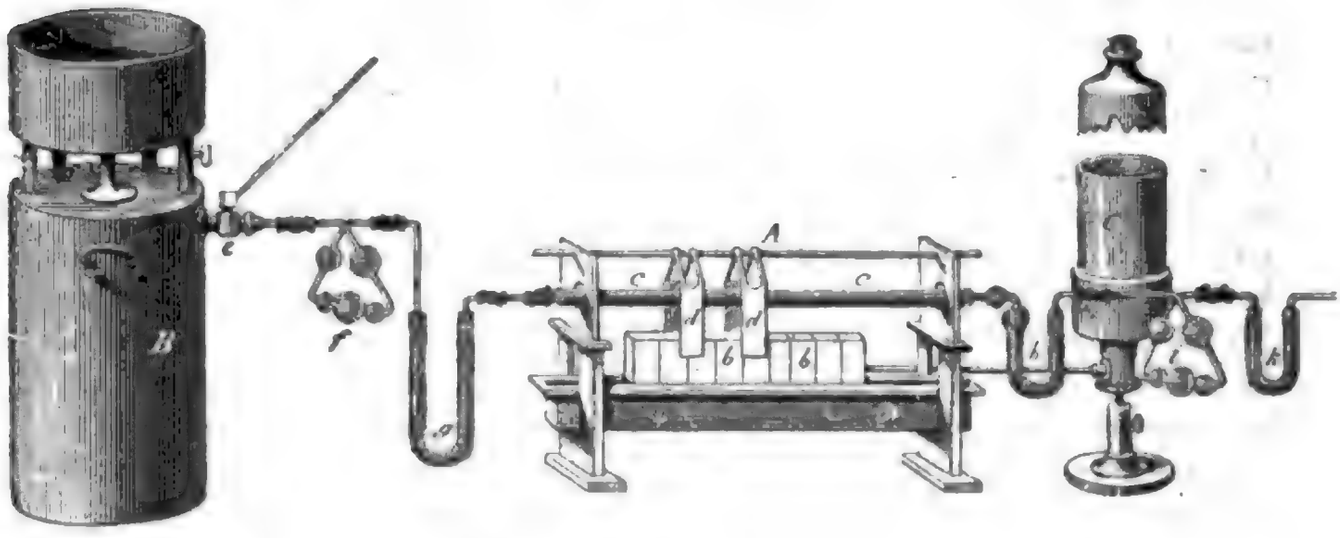
Bekanntlich nimmt der Kaliapparat, wenn man ihn unmittelbar nach beendeter Verbrennung auf die Waagschale bringt, während der ersten Viertelstunde oft um mehr als 5 Milligramme an Gewicht zu, was offenbar daher rührt, dass derselbe in der Nähe des Verbrennungsofens eine höhere Temperatur annimmt, als die der Waage, und dass in demselben Maafse, als seine Temperatur sinkt, sich mehr und mehr hygroskopische Feuchtigkeit aus der Luft darauf niederschlägt. Um daher ein möglichst genaues Resultat zu erzielen, muss der Kaliapparat vor der ersten Wägung sowohl, wie vor der zweiten, wenigstens eine Viertelstunde in dem Raume der Waage gestanden haben. Es dürfte vielleicht, um die Wägung von einer Aenderung des hygroskopischen Zustandes der Luft völlig unabhängig zu machen, zweckmäfsig seyn, dabei ein zuerst von Regnault in Ausführung gebrachtes sinnreiches Verfahren anzuwenden, nämlich den Kaliapparat durch einen zweiten von möglichst gleicher Gröfse und einige aufgelegte Gewichte zu tariren. Man würde dadurch erreichen, dass, wie verschieden auch die Temperatur und der Feuchtigkeitszustand der Luft während der beiden Wägungen seyn mögen, auf den beiden Apparaten sich eine gleiche Menge Feuchtigkeit condensirt, ihr Gewicht daher hierdurch keine Aenderung erleidet.

Verfahren von Hess. Ein anderes von Hess zuerst in Vorschlag gebrachtes Verfahren, welches später von Erdmann und Marchand noch ein wenig modificirt ist, unterscheidet sich von der gewöhnlichen Methode der Elementaranalyse dadurch, dass die Verbrennung der

Digitized by Google

mit Kupferoxyd gemischten Substanz in einem Strom von Sauerstoffgas vorgenommen wird, und ferner durch Benutzung der Spiritusflamme zum Erhitzen der Verbrennungsröhre anstatt des gewöhnlichen Verbrennungsofens und des Kohlenfeuers. Zum Erhitzen der Röhre dient der Fig. 7

Fig. 7.



abgebildete Lampenapparat *A*. Der an beiden Enden auf einem Gestell ruhende trogförmige Behälter *a a* ist bis zur halben Höhe mit Spiritus gefüllt, welcher in dem Maafse, als er verbrennt, aus einem daneben stehenden Gefäfs *C* durch eine unter dem Niveau des in der Rinne befindlichen Alkohols mündende Röhre zufliefst. Die Regulirung des Zuflusses lässt sich auf verschiedene Weise leicht bewerkstelligen.

In der Rinne des Troges stehen mehrere an einander gereihte, *b b* bezeichnete Dochthalter aus Weifsblech, welche breite, platte Dochte enthalten, und unten, wo sie mit dem Dochte in den Alkohol tauchen, mehrfach durchlöchert sind. Sie besitzen nahezu die Breite der Rinne, so dass sie sich leicht einsetzen und herausnehmen lassen. Ueber ihnen hängen an einem metallenen Querstabe eben so viele Schirme *d d*, welche die Hitze zusammenhalten und zugleich als Schornsteine dienen. Die Verbrennungsröhre *c c* liegt in einer schmalen Rinne von dünnem Eisenblech auf einer Schicht von gebrannter Magnesia (zur Vermeidung des Zusammenschmelzens der Glasröhre mit dem sich bildenden Eisenoxyd). Die Dochthalter werden nach dem Gebrauche am besten in einer verschliefsbaren Blechbüchse aufbewahrt, worin der von den Dochten eingesogene Alkohol weder verdampfen, noch Wasser anziehen kann.

Erdmann und Marchand bedienen sich zweier neben einander stehender Gasometer, wovon der eine mit reinem aus chlorsaurem Kali entwickelten Sauerstoff, der andere mit atmosphärischer Luft gefüllt ist, und welche mit dünner Kalkmilch versetztes Wasser als Sperrflüssigkeit enthalten. Um den Gasstrom möglichst genau zu reguliren, befindet sich an dem gut schliefsenden Hahn *e* der beiden Gasometer ein Hebel. Der mit dem Gasometer verbundene Kugelapparat *f* ist mit concentrirter Schwefelsäure, die Uförmig gebogene Röhre *g* mit Stückchen von Kalihydrat gefüllt; beide haben den Zweck, das hindurchströmende Gas vollständig zu trocknen. Die Kaliröhre hält aufserdem etwa noch beigemengte Kohlensäure zurück. Das den hinteren Schenkel des Schwefelsäureapparates *f* mit dem Gasometer verbindende messingne Röhrenstück hat noch eine dritte seitliche Oeffnung, in welche die Gasleitungsröhre des anderen Ga-

Digitized by Google

someters mündet, so dass beide Gase denselben Trockenapparat durchstreichen müssen.

Das hintere offene Ende der Verbrennungsröhre ist durch einen, ein engeres Rohr umschliefsenden Kork verschlossen und durch eine Kautschukröhre mit dem Rohre *g* verbunden. In das entgegengesetzte offene vordere Ende mündet ebenfalls durch einen luftdicht schliefsenden Kork die Chlorcalcium enthaltende Röhre *h*, worauf der Kaliapparat *i* und endlich ein kleines mit Stücken von Kalihydrat gefülltes Röhrchen folgt, welches letztere zur Absorption der von dem Luftstrom aus dem Kaliapparat entführten Wasserdämpfe dient.

Das Ausglühen des Kupferoxyds geschieht von Erdmann und Marchand in der Verbrennungsröhre selbst. Am vorderen Ende mit einem dichten Pfropfen von Kupferdrehspänen versehen, wird sie zu $^2/_3$ ihrer Länge mit Kupferoxyd gefüllt, darauf das hintere Ende mit dem Uförmigen Rohre *g* verbunden, und durch successives Einsetzen neuer Dochte in den Spiritustrog ihrer ganzen Länge nach erhitzt, während aus dem einen Gasometer atmosphärische Luft langsam hindurchstreicht. Nach dem vollständigen Ausglühen, wozu es in der Regel kaum einer viertel Stunde bedarf, entfernt man die Spiritusflammen, verbindet das vordere offene Ende mit einem kleinen Chlorcalciumrohr, um den Wasserdampf der Luft abzuhalten, und lässt erkalten. Die kalte Röhre wird darauf am hinteren Ende geöffnet, die zu verbrennende Substanz aus einem etwas langen, an einem Ende zugeschmolzenen Röhrchen, wie S. 186 beschrieben, eingefüllt und vermittelst eines korkzieherförmig gewundenen Drathes mit dem Kupferoxyd gemischt, und schliefslich der übrige Raum mit zuvor in einem Platintiegel über der Spirituslampe ausgeglühten Kupferoxyd gefüllt, welches man in der Fig. 4 abgebildeten verschlossenen Röhre hat erkalten lassen. Anstatt den, das Chlorcalciumrohr *h* in die Verbrennungsröhre befestigenden Kork zu trocknen, überziehen E. und M. den unteren Theil desselben mit Bleifolie auf folgende Weise: Die untere Fläche des zuvor passend durchbohrten Korkes wird mit einer runden Scheibe der Bleifolie, deren Durchmesser etwa zwei Linien gröfser ist, als der der zu schützenden Korkfläche, bedeckt und die überstehenden Ränder gegen die Seiten des Korkes fest angedrückt. Man setzt alsdann die Chlorcalciumröhre von aufsen auf die Stelle des Bleis, wo es die Durchbohrung des Korkes bedeckt, durchbricht dasselbe unter leisem Drücken und Drehen, und presst damit das nun nach allen Seiten gleichförmig sich umlegende Blei fest gegen die Innenwand der Durchbohrung, so dass der unterste Theil derselben ringförmig damit bekleidet ist. Die Chlorcalciumröhre lässt sich dann, nachdem sie wieder herausgezogen ist, von der anderen Seite der Durchbohrung hineinschieben, wobei die Bleiplatte, wenn man einige Vorsicht anwendet, nur selten wieder losgestofsen wird. Durch diesen Ueberzug wird vermieden, dass sich die Feuchtigkeit des Korkes mit den Verbrennungsproducten der analysirten Substanz vermischt, und dass er seinerseits auch keine Feuchtigkeit aus der letzteren aufnimmt.

Die Verbrennung wird auf folgende Weise geleitet. Zuerst erhitzt man die Röhre vom vorderen Ende an durch Einsetzen von Dochten in den Spiritustrog, soweit sie reines Kupferoxyd enthält, darauf auch den hinteren Theil durch Untersetzung eines brennenden Dochtes da, wo ebenfalls nur Kupferoxyd liegt, zuletzt durch Verschieben und Einsetzen neuer Dochte allmälig auch die Stellen, wo sich die Mischung der organischen

Digitized by Google

Substanz mit Kupferoxyd befindet, während ein langsamer Strom von Sauerstoffgas durch den Apparat geleitet wird, um das Zurücktreten der Verbrennungsproducte zu verhindern. Derselbe darf nie so stark seyn, dass freier Sauerstoff bis in den Kaliapparat gelangt. Erst zuletzt, wenn das ganze Rohr roth glüht und die Kohlensäureentwickelung nachgelassen hat, wird der Strom verstärkt, um alle noch unverbrannte Kohle zu oxydiren. Wenn zuletzt Sauerstoff aus dem Apparat zu treten beginnt, wird das Sauerstoff-Gasometer geschlossen, das andere dagegen geöffnet, und die Röhre nach allmäliger Entfernung der brennenden Dochte in einem schwachen Strome von atmosphärischer Luft erkalten gelassen.

Weiche Körper und zähe Flüssigkeiten führt man am besten in einem Glas- oder Platinschiffchen in die Verbrennungsröhre; die Verbrennung selbst ist übrigens in diesem Falle viel schwieriger zu leiten, als bei pulverförmigen Körpern, die sich mit dem Kupferoxyd mischen lassen. Für sehr flüchtige Verbindungen, z. B. Aether, eignet sich der Apparat nicht, weil die bei ihrer Verbrennung im Sauerstoffgas entwickelte Hitze und dadurch veranlasste rasche Dampfbildung leicht Detonationen zur Folge hat.

Zur Verbrennung stickstoff- oder chlorhaltiger Körper sind etwas längere Röhren — von etwa $2^1/_2$ Fuſs Länge — erforderlich. Der vordere Theil derselben ist nämlich alsdann mit einer mehrere Zoll langen dichten Schicht metallischer Kupferdrehspäne zu füllen, im ersten Falle, um etwa gebildetes Stickoxydgas zu zerlegen, bei den chlorhaltigen Substanzen, welche Chlorkupfer erzeugen, um das durch Einwirkung von Sauerstoff auf letzteres frei werdende Chlor zu binden. Man hat alsdann zu sorgen, dass bei dem Ausglühen des Kupferoxyds in der Röhre und der nachherigen Verbrennung selbst, wenigstens der vordere Theil des vorgelegten Kupfers unoxydirt bleibe, was durch behutsame Regelung des Gasstromes — beim Ausglühen des von atmosphärischer Luft, während der Verbrennung des von Sauerstoff — leicht zu erreichen ist, indem dann aller freie Sauerstoff schon von dem hinteren Theile der glühenden Kupferschicht vollständig verschluckt wird. In diesem Falle wird auch der Sauerstoffstrom nach beendeter Verbrennung unterbrochen, sobald eine sichtbar fortschreitende Oxydation der Kupferspäne statt findet, und unter dem Erkalten der Röhre durch einen langsamen Strom von Luft ersetzt. Letzterer muss so lange unterhalten werden, bis die Verbrennungsröhre oder wenigstens das Kupfer erkaltet ist, weil sonst das vorgelegte Chlorcalciumrohr und der Kaliapparat Stickgas anstatt atmosphärischer Luft enthalten und dadurch das Gewicht derselben zu niedrig ausfallen würde.

Obige Methode besitzt, abgesehen von der äufserlichen grofsen Sauberkeit bei ihrer Ausführung, noch den Vorzug, dass man durch die strahlende Wärme der Spiritusflammen in viel geringerem Maafse belästigt wird, als durch die besonders in der wärmeren Jahreszeit oft unerträgliche Hitze des Kohlenfeuers. Ihre durch die Anwendung von Spiritus verursachte gröfsere Kostspieligkeit wird durch den geringeren Verbrauch an Verbrennungsröhren einigermaafsen compensirt, da sich eine und dieselbe Röhre oft zu zehn verschiedenen Analysen benutzen lässt.

Wöhler verbrennt ebenfalls mit Sauerstoffgas, doch weicht sein Verfahren in mehreren Punkten von dem zuvor beschriebenen ab. Der hintere Theil der Verbrennungsröhre wird horizontal zu einer langen, starken Spitze ausgezogen, welche nach der Füllung durch ein System

Digitized by Google

unter einander vereinigter, Schwefelsäure, Kali und Chlorcalcium enthaltender Röhren mit einem Sauerstoff-Gasometer in Verbindung gesetzt wird. Die Füllung geschieht auf folgende Weise: Stark geglühtes, körniges Kupferoxyd, welches man in einem durch einen Kork verschliefsbaren Gefäfs hat erkalten lassen, wird aus diesem durch das vordere Ende der Verbrennungsröhre in den hinteren Theil derselben zu einer mehrere Zoll langen Schicht eingefüllt, darauf die in einem Platinschiffchen abgewogene Substanz mit diesem eingeführt, auf beiden Seiten vor dem Einfallen von Kupferoxyd durch ausgeglühte Asbestpropfen geschützt, und zuletzt der noch leere Theil, welcher etwa zwei Drittel von der Länge der Röhre beträgt, mit ähnlichem Kupferoxyd gefüllt, bei stickstoff- oder chlorhaltigen Verbindungen aufserdem noch eine Schicht metallisches Kupfer vorgelegt. Die Verbrennung selbst geschieht in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen mit Kohlenfeuer. Erst wenn die ganze vordere Lage von Kupfer und Kupferoxyd glühend ist, wird, zur Erhitzung der Stelle, wo das Platinschiffchen liegt, unter langsamen Zuleiten von Sauerstoff, geschritten.

Dieses Verfahren gewährt noch den Vortheil, dass man mit der Elementaranalyse der zugleich unorganische Stoffe enthaltenden Substanzen eine Bestimmung der letzteren verbinden kann, da diese in dem Platinschiffchen zurückbleiben. Bekanntlich fällt bei solchen Verbindungen, welche fixe Alkalien oder alkalische Erden enthalten, wenn man sie, mit Kupferoxyd gemischt, verbrennt, der Kohlenstoffgehalt zu gering aus, weil jene immer eine unbestimmte Menge Kohlensäure zurückhalten. Gaultier de Claubry hat daher vorgeschlagen, eine solche Substanz mit scharf getrocknetem, aber nicht geschmolzenem phosphorsauren Kupferoxyd zu mischen, dessen Phosphorsäure sich beim Glühen mit der Basis der organischen Verbindung vereinige und die Kohlensäure vollständig austreibe. Am geeignetsten ist für diesen Zweck unstreitig das beschriebene Wöhler'sche Verfahren, bei dessen Anwendung man neutrales kohlensaures Salz im Platinschiffchen behält, dessen Kohlensäuregehalt entweder direct, oder am besten aus dem zuvor ermittelten Procentgehalt an unorganischer Basis genau bestimmt werden kann, und dann dem, durch Wägung des Kaliapparats gefundenen, blos zugerechnet zu werden braucht.

Bestimmung des Stickstoffs. Es ist von Mulder[1]) durch Versuche gezeigt, dass bei dem Bd. I, S. 385 beschriebenen Verfahren der directen Stickstoffbestimmung, welches, wie dort bereits erwähnt, mit einem constanten Fehler behaftet ist, in Folge dessen der Stickstoffgehalt stets zu gering gefunden wird, die Hauptfehlerquelle darin besteht, dass das im vorderen Ende der Verbrennungsröhre (s. Bd. I, Tafel III. Fig. 11, b) befindliche metallische Kupfer der in der Röhre enthaltenen atmosphärischen Luft beim Glühen den Sauerstoff entzieht. Das nach beendeter Verbrennung gemessene Stickstoffvolumen wird um so viel kleiner seyn, als Sauerstoff sich mit dem Kupfer verbunden hat. Mulder hat diesen Uebelstand dadurch zu beseitigen gesucht, dass er den ganzen Apparat vorher mit Stickgas füllt, was er auf folgende Art bewerkstelligt. Nachdem die Verbrennungsröhre, ganz wie a. o. O. angegeben ist, gefüllt und der Apparat zur Verbrennung auf gleiche Weise zusammengestellt ist, mit dem Unterschiede, dass das hintere Ende der Verbrennungsröhre

[1]) Poggendorff's Annalen der Physik. Bd. 64. S. 92.



Digitized by Google

in einer Spitze endet und dass die Glocke *B* (Fig. 11, a) aufser der Röhre *C* noch den Schenkel eines zweiten gleich gebogenen Rohrs umschliefst, wird der auswärts gebogene Schenkel der letzteren mit einer durch einen Hahn verschlossenen, Stickgas enthaltenden Blase verbunden, die Glocke möglichst tief niedergedrückt, und nachdem das hintere Ende der Verbrennungsröhre durch Abbrechen der Spitze geöffnet ist, das Stickgas aus der Blase durch Pressen derselben in die Glocke *B* und von da durch die Röhre *C* und den ganzen Verbrennungsapparat getrieben. Zuletzt, wenn alle Luft verdrängt ist, wird die Spitze zugeschmolzen, der Hahn der Blase geschlossen und die damit verbundene Röhre so tief in das Quecksilber gebracht, dass sich der aufrecht stehende Schenkel damit füllt, worauf man schliefslich das mit der Blase verbunden gewesene Ende derselben mit der Löthrohrflamme abschmilzt oder durch Unterbindung der daran befindlichen Kautschuckröhre vollständig schliefst. Das folgende übrige Verfahren weicht von dem am obigen Orte beschriebenen nicht weiter ab.

Wenngleich die auf obige Weise von Mulder abgeänderte Methode der directen Stickstoffbestimmung genauere Resultate liefert, als die ursprüngliche, so ist sie doch ebenfalls noch mit einigen Fehlerquellen behaftet, welche auf das Resultat der Analyse sehr stickstoffarmer Körper nicht ohne Einfluss bleiben. Die eine derselben liegt in dem schwer zu vermeidenden Weichwerden der Verbrennungsröhre beim Glühen und der dadurch veranlassten Aenderung ihrer Capacität, eine andere in der Schwierigkeit, reines sauerstofffreies Stickgas anzuwenden — besonders wenn es in einer Blase aufbewahrt wird, — eine dritte endlich darin, dass die Tension des Wasserdampfs in der Verbrennungsröhre vor und nach dem Versuch nicht gleich ist. Nimmt man an, dass das in die Röhre vorher eingeleitete Stickgas durch das vorliegende Kali vollkommen getrocknet sey — was indessen bei dem raschen Gasstrome, dessen man zur Austreibung der Luft bedarf, gewiss immer nur in unvollkommenem Maafse der Fall ist —, so bleibt das nach der Verbrennung in der Röhre befindliche Gasvolumen jedenfalls immer mehr oder weniger mit Wassergas gesättigt. Denn einerseits hält das sehr hygroskopische Kupferoxyd stets Wasser zurück, welches auch nach stundenlangem Stehen des Apparates vor der zweiten Messung von dem Aetzkalk nicht vollständig wieder aufgenommen wird, anderseits sammeln sich in dem vorderen Ende des Kalirohrs Wassertropfen an, eine beständige Quelle für die umgebende Luftschicht zur Sättigung mit Feuchtigkeit.

Methode von Will und Varrentrapp. Diese Methode unterscheidet sich von allen anderen dadurch, dass sie den Stickstoff nicht als solchen in Gasform, sondern in Form von Ammoniak liefert, welcher dann als Platinsalmiak dem Gewichte nach bestimmt wird. Sie gründet sich auf das Verhalten stickstoffhaltiger organischer Körper gegen die Hydrate der Alkalien, sich in höherer Temperatur mit dem Hydratwasser derselben in der Weise zu zerlegen, dass Kohlensäure, Wasser und Ammoniak entstehen, von denen erstere in Verbindung mit den Alkalien zurückbleibt, während letzteres mit dem Wassergas entweicht, und in einer geeigneten Vorrichtung aufgefangen werden kann. Diese Zersetzung erfolgt auch bei solchen Verbindungen, welche selbst keinen Wasserstoff enthalten, (um denselben beim Erhitzen an den Stickstoff abzugeben) wie bei dem sehr stickstoffreichen Mellan $C_6N_4$, vollständig, sobald eine hinreichende Menge des Alkalihydrats und eine richtige Temperatur angewandt wird. In den

Digitized by Google

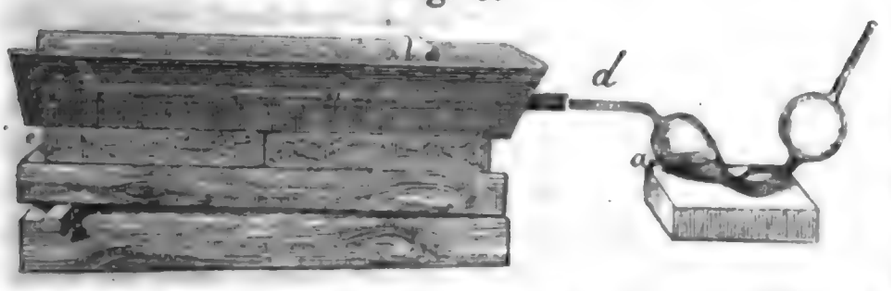
meisten Fällen geht jener Ammoniakerzeugung die Bildung von Cyankalium voraus, dessen Beständigkeit in höherer Temperatur den Zweifel erweckt, ob auch unter diesen Umständen aller Stickstoffgehalt in Form von Ammoniak ausgegeben werde. Es ist indess von Will und Varrentrapp durch genaue Versuche bewiesen, dass das Cyankalium, mit einem Ueberschuss von Alkalihydrat hinreichend stark erhitzt, seinen ganzen Stickstoffgehalt leicht in Form von Ammoniak ausgiebt, und daher von dieser Seite her kein Verlust zu befürchten ist. (Ueber die ferneren Bedenken und Einwürfe gegen diese Methode s. weiter unten).

Statt des bloſsen Kali- oder Natronhydrats, welche die Glasgefäſse, worin die Operation vorgenommen werden muss, leicht durchfressen würden, bedient man sich des sogenannten Natronkalks, eines Gemisches von 1 Th. Natronhydrat und 2 Th. kaustischen Kalk. Dasselbe besitzt die Eigenschaft, selbst in der Rothglühhitze nicht zu schmelzen, die Glasgefäſse daher nur wenig anzugreifen, und hat vor einer ähnlichen Mischung von Kalk und Kalihydrat die Vorzüge, dass es aus der Luft viel langsamer Feuchtigkeit anzieht, dass es des niedrigeren Atomgewichts des Natrons wegen bei sonst gleichen Gewichtsverhältnissen eine weit gröſsere Menge Wasser enthält, und dass man für den Kalikalk, um eine eben so schwer schmelzbare Masse zu erzeugen, die Hälfte mehr Kalk bedarf, nämlich auf 1 Th. Kalihydrat 3 Th. Kalk [1]).

Sich zur Darstellung des Natronkalks des geschmolzenen käuflichen Natronhydrats zu bedienen, ist nicht rathsam, da demselben bei der fabrikmäſsigen Gewinnung, um die geforderte Weiſse des Präparats zu erzielen, meistens Salpeter zugesetzt wird, dessen Stickstoffgehalt nachher von nachtheiligem Einfluss auf das Resultat der Analyse ist. Am zweckmäſsigsten bereitet man sich selbst aus 2 Th krystallisirtem kohlensauren Natron durch Kochen mit Kalkmilch Natronlauge, die man nach dem Erkalten durch einen Heber von dem Niederschlage abzieht, vermischt sie darauf in einem eisernen Gefäſse mit 1 Th. Aetzkalk, den man zuvor durch Wasser in pulverförmiges Kalkhydrat verwandelt hat, und dampft die milchige Flüssigkeit so lange ab, bis sie fest wird. Durch gelindes Glühen dieser Masse in einem hessischen Tiegel erhält man den Natronkalk als eine harte, poröse, leicht zerreibliche Masse, in der Regel durch Eisenoxydul etwas grünlich gefärbt.

Die Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanz durch Natronkalk wird in einer gewöhnlichen, am hinteren Ende zu einer Spitze ausgezogenen Verbrennungsröhre vorgenommen, an deren vorderem Ende der zur Absorption des Ammoniaks bestimmte, mit verdünnter Salzsäure (2 Th. Wasser auf 1 Th. Salzsäure) gefüllte Apparat durch einen Kork luftdicht befestigt wird, dessen Form aus Fig. 8 ersichtlich ist.

Fig. 8.




[1]) Die Anwendung von Kalikalk führt noch dadurch einen Nachtheil mit sich, dass, wenn bei der Stickstoffbestimmung Stäubchen davon, wie es leicht geschehen kann, in die vorgelegte Salzsäure übergerissen werden, späterhin das Gewicht des Platinsalmiaks durch das in ätherhaltigen Alkohol gleichfalls unlösliche Kaliumplatinchlorid vergröſsert



Digitized by Google

Bei dem Füllen der Verbrennungsröhre und der Verbrennung selbst wird auf gleiche Weise wie bei der Kohlenstoffbestimmung mit Kupferoxyd verfahren. Der gepulverte Natronkalk muss wegen seiner Fähigkeit, Ammoniak allmälig aus der Luft zu absorbiren, jedesmal vor dem Versuch ausgeglüht seyn. Man pflegt davon in das hintere Ende der zuvor sorgfältig gereinigten Verbrennungsröhre unmittelbar aus dem Tiegel eine 2 bis 3 Zoll lange Schicht einzufüllen, darauf die Mischung einer genau abgewogenen Menge der zu analysirenden Substanz mit Natronkalk, welche man beide in einem saubern Mörser durch Zusammenreiben innig gemengt hat, und endlich, nachdem der in dem Mörser etwa noch haften gebliebene Rest mit einer neuen Portion Natronkalk ausgespült und mit diesem dem Inhalte der Röhre hinzugefügt ist, den noch leeren vorderen Theil derselben, welcher etwa $^1/_8$ ihrer ganzen Länge beträgt, wieder mit blofsem Natronkalk zu füllen, worauf man sie mit dem Absorptionsapparat luftdicht verbindet. — Anstatt die Mischung in einem Mörser vorzunehmen, kann man sie auch in der Verbrennungsröhre selbst mittelst eines korkzieherartig gewundenen blanken Eisendrahtes vollführen, indem man genau auf die S. 187 beschriebene Weise verfährt. — In den vorgelegten Absorptionsapparat darf nur so viel von der verdünnten Salzsäure enthalten seyn, dass die beiden grofsen Kugeln höchstens bis etwa zu ein Drittel ihres Volumens damit gefüllt sind. —

Die in den Verbrennungsofen eingelegte Röhre wird zunächst an ihrem vorderen Ende durch Umlegen mit Kohlen zum starken Glühen gebracht, mit der Vorsicht, dass der Kork, ohne zu verkohlen, stets so heifs bleibt, dass sich daran kein Wasser condensiren kann, welches Ammoniak zurückhalten würde. Man schreitet alsdann mit dem Erhitzen langsam nach hinten fort, so dass die entweichenden Gase im continuirlichen Strome langsam durch die Flüssigkeit gehen. Gleich beim Beginn der Zersetzung beobachtet man in der ersten direct mit der Röhre communicirenden Kugel weifse Dämpfe von Salmiak, die von den übrigen entweichenden Gasen in der Regel durch die Flüssigkeit hindurch bis in die äufserste Kugel mit fortgerissen werden, und von hier frei in die Luft austreten. Die scheinbar grofse Menge weifser Nebel, welche auf diese Weise verloren geht, beträgt indess in der Wirklichkeit so wenig, dass sie, als beinahe unwägbar, übersehen werden kann, und wenigstens das Resultat der Analyse auf keine Weise beeinträchtigt. Gleichzeitig bilden sich neben freiem Wasserstoff eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, Grubengas, Naphtalin, Benzol etc., welche sich zum gröfsten Theil in dem Salzsäureapparat condensiren, und die Flüssigkeit dann mit einer dünnen Oelhaut überziehen, zum Theil in Dampfgestalt fortgerissen werden, wie der Geruch des austretenden Gases zu erkennen giebt.

Da bei sehr stickstoffreichen Substanzen, wie Mellan, Melamin, Schwefelcyan etc., bei deren Zersetzung mit Natronkalk sich aufser Ammoniak kein anderes Gas entwickelt, die Absorption desselben durch die Salzsäure, besonders nachdem die atmosphärische Luft zum gröfsten Theile aus dem Apparate ausgetrieben ist, leicht so heftig wird, dass die Flüssigkeit zurücksteigt, so pflegt man dieselben gleich beim Mischen mit einer gleichen Gewichtsmenge einer kohlenstoffreichen, stickstofffreien Substanz, am besten Zucker, zu versetzen, um durch den Wasserstoff und

---

wird. Bei Benutzung des Natronkalks ist diese Gefahr weniger oder gar nicht vorhanden, weil das Natriumplatinchlorid von Alkohol und Aether aufgelöst wird.

Digitized by Google

die anderen gasförmigen Producte, welche beim Erhitzen derselben mit Natronkalk frei werden, eine Verdünnung des Ammoniakgases zu Wege zu bringen.

Zu Ende der Zersetzung muss der Röhre noch eine recht starke Glühhitze gegeben werden, so dass die anfangs durch Ausscheidung von Kohle geschwärzte Masse sich wieder weifs brennt. Wenn endlich die Gasentwickelung nachgelassen hat, bricht man die hintere Spitze ab, und saugt am vorderen Ende eine Zeit lang Luft ein, um alles noch in der Röhre befindliche Ammoniakgas an die Salzsäure zu binden. — Hat man flüssige, flüchtige oder weiche, schmelzbare Körper zu analysiren, so ist für dieselben jenes Verfahren der Mischung mit dem Natronkalk in ähnlicher Weise abzuändern, wie bei ihrer Verbrennung mit Kupferoxyd.

Der saure Inhalt des Absorptionsgefäfses wird in eine kleine Porcellanschale vorsichtig entleert, und der Apparat einige Male mit Wasser ausgespült, welches man der ersteren Flüssigkeit hinzufügt, um sie gemeinschaftlich im Wasserbade abzudampfen. — Es ist vorgeschrieben, zum Ausspülen des Apparats Alkohol oder eine Mischung von Alkohol und Aether anzuwenden; aber abgesehen davon, dass das Wasser hinreicht, um das salzsaure Ammoniak vollständig daraus auszuziehen, bringt man sowohl durch jene Lösungsmittel an und für sich, als auch durch die darin gelösten Kohlenwasserstoffe, in die saure ammoniakhaltige Flüssigkeit unnöthiger Weise oxydirbare organische Substanzen, welche auf das später hinzugefügte Platinchlorid leicht reducirend wirken, und eine Vermehrung des in Alkohol und Aether unlöslichen Niederschlags zur Folge haben, was sich durch eine schmutzige dunklere Färbung desselben zu erkennen giebt. Jedenfalls ist bei Anwendung von Alkohol zum Auswaschen des Absorptionsapparates die Vorsicht zu beobachten, mit dem Zusatz von Platinchlorid so lange zu warten, bis durch anhaltendes Abdampfen der sauren Flüssigkeit alle riechende organische Verbindungen ausgetrieben sind. Aus demselben Grunde ist eine alkoholische Lösung von Platinchlorid zur Ammoniakbestimmung durchaus untauglich. — Je häufiger in den wässrigen Lösungen von Platinchlorid ein Gehalt von Ammoniak oder Kali vorkommt, ersteres gewöhnlich dann, wenn das zur Auflösung benutzte Platin aus Platinsalmiak dargestellt und nicht vorher erst mit Säure ausgezogen war, letzteres durch Anwendung von kalihaltiger Salpetersäure, desto sorgfältiger ist dasselbe vor dem Gebrauch durch Abdampfen einer Probe und Behandlung des Rückstandes mit einer Mischung von Alkohol und Aether auf jene Beimengungen zu prüfen. Wenn dieselben einen unlöslichen Rückstand hinterlassen, so bleibt nichts Anderes übrig, als die ganze Platinchloridlösung im Wasserbade zur Trockne zu verdunsten, darauf mit einer Mischung von 2 Th. starkem Alkohol und 1 Th. Aether in der Kälte zu behandeln, die erhaltene gelbe Flüssigkeit von dem Ungelösten abzufiltriren, dann in einer Porcellanschale zu verdampfen und den Rückstand im Porcellantigel zu glühen. Das hinterbleibende reine metallische Platin wird dann wieder in Königswasser gelöst und mit einem grofsen Ueberschuss von Salzsäure vorsichtig zur Trockne verdampft, damit keine Spur von Salpetersäure darin zurückbleibt. Die völlige Abwesenheit dieser Säure ist durchaus nothwendig, weil sich beim späteren Abdampfen einer salpetersäurehaltigen Chlorplatinlösung mit der salzsauren, ammoniakhaltigen Flüssigkeit Chlor erzeugen, und dieses auf das Ammoniak zersetzend wirken, also einen Verlust zur Folge haben würde.

Digitized by Google

Um in der salzsauren Flüssigkeit die Menge des Ammoniaks quantitativ zu bestimmen, wird sie noch während des Abdampfens, sobald der Geruch nach den Kohlenwasserstoffen verschwunden ist, mit einer auf die angegebene Weise gereinigten wässrigen Platinchloridlösung im Uebermaafs vermischt, und mit diesem im Wasserbade völlig zur Trockne verdunstet. Wenn man alsdann den Rückstand mit einer Mischung von 2 Th. starkem Alkohol und 1 Th. Aether in der Kälte digerirt, so löst derselbe das überschüssige Platinchlorid auf und lässt das Chlorplatinammonium vollständig und als ein krystallinisches Pulver von rein gelber Farbe zurück. Die gelbliche Färbung der darüberstehenden Flüssigkeit zeigt an, dass Chlorplatin im Ueberschuss vorhanden war. Sollte sie farblos erscheinen, also nicht genug Platin hinzugefügt seyn, so bleibt nichts Anderes übrig, als sich eine Auflösung von Platinchlorid in Alkohol und Aether zu bereiten, und davon der obigen Flüssigkeit so lange zuzusetzen, bis sie gefärbt erscheint. Um indess sicher zu seyn, dass dem Niederschlage keine Salmiakkrystalle beigemengt bleiben, ist es rathsam, die Flüssigkeit davon abzugiefsen, den Niederschlag darauf mit ein paar Tropfen Wasser zu versetzen, welche den Salmiak lösen, und dann die abgegossene mit überschüssigem alkoholischen Platinchlorid versetzte Flüssigkeit wieder hinzuzufügen.

Der Niederschlag von Chlorplatinammonium wird auf ein gewogenes kleines Filter gebracht, mit jener Mischung von Alkohol und Aether sorgfältig ausgewaschen, darauf mit dem Filter im Wasserbade getrocknet und gewogen. (Ueber eine sehr einfache, dem Zweck entsprechende Vorrichtung, Filter zu trocknen und trocken zu wägen, siehe den Artikel Austrocknen, Supplement). Anstatt den Stickstoff aus dem Gewichte des Platindoppelsalzes zu bestimmen, kann man auch den Niederschlag mit dem verbrannten Filter glühen und das Gewicht des zurückbleibenden metallischen Platins der Berechnung des Stickstoffgehaltes zum Grunde legen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass sich die letzten Antheile Salmiak sehr schwierig und nur nach anhaltendem starken Glühen aus dem Platinschwamm vertreiben lassen. Aufserdem werden beim anfangenden Glühen von den entweichenden Chlor- und Salmiakdämpfen oft selbst aus dem bedeckten Tiegel leicht feine Platinpartikelchen mit fortgerissen. Endlich hat die Wägung des Platindoppelsalzes vor der des metallischen Platins noch den Vorzug, dass wegen ihres doppelt so grofsen Atomgewichts ein Beobachtungsfehler nur einen halb so grofsen Einfluss auf das Resultat ausüben kann.

Die grofse Beständigkeit mancher stickstoffhaltiger organischer Basen, wie des Anilins, in höherer Temperatur, und die Schwierigkeit, sie durch Natronkalk in Ammoniak u. s. f. zu zerlegen, machen es beinahe unvermeidlich, dass nicht bei der Bestimmung ihres Stickstoffs nach der obigen Methode mit dem Ammoniak zugleich auch Dämpfe von unzersetztem Anilin in die Salzsäure übergehen, in Folge dessen das Gewicht des Chlorplatinammoniums später durch beigemengtes Chlorplatinanilin zu hoch ausfallen muss.

Für diesen Fall hat A. W. Hofmann[1]) vorgeschlagen, den Stickstoff aus dem Gewicht des geglühten Niederschlages zu bestimmen, da das Ammoniumplatinchlorid und Anilinplatinchlorid die Stickstoff- und Platinäquivalente genau in demselben Verhältnisse enthalten. Nur ist

[1]) Annalen der Chemie. Bd. 66, S. 133.

Digitized by Google

dabei statt der vorgeschriebenen Mischung von Alkohol und Aether, worin das Anilinplatinsalz nicht unbedeutend löslich ist, wasserfreier Aether anzuwenden, dem man nur wenige Tropfen absoluten Alkohol zusetzt, um seine Lösungsfähigkeit für Platinchlorid zu befördern.

Von den mancherlei in Vorschlag gebrachten Modificationen der obigen Methode ist nur eine, nämlich das von Peligot[2]) befolgte Verfahren, besonders hervorzuheben. Derselbe bedient sich zur Absorption des Ammoniaks anstatt der Salzsäure eines gemessenen Volumens verdünnter Schwefelsäure von bekanntem Säuregehalt (61,25 Grm. $HO.SO_3$ auf 1 Litre Wasser). Die saure Flüssigkeit wird nach beendeter Zersetzung mit wenig Lackmustinctur schwach geröthet, und dann nach und nach mit einer Auflösung von Kalk in Zuckerwasser tropfenweise so lange versetzt, bis die rothe Färbung eben verschwindet. Dieses Kalkwasser befindet sich in einer zum Ausgiefsen geeigneten, graduirten engen Röhre, an deren Eintheilung das Volumen der zur Sättigung verbrauchten Flüssigkeit genau bestimmt werden kann. Ein der zuvor angewandten Menge gleiches Volum derselben Schwefelsäure wird darauf in gleicher Weise mit der nämlichen Kalklösung neutralisirt, und das dazu verwandte Volumen der letzteren wie vorhin gemessen. Aus diesen Daten lässt sich die Quantität des absorbirten Ammoniaks mit grofser Schärfe ableiten. Gesetzt $L$ Cubikcentimeter Schwefelsäure erfordern zur Neutralisation $A$ Grm. Ammmoniak, und sättigen $B$ Volumina der Kalklösung; es sey ferner ermittelt, dass jene $L$ Cubikcentimeter Schwefelsäure nach Absorption des Ammoniaks noch $b$ Volumina der Kalkflüssigkeit zur Sättigung bedürfen, so beträgt die Menge des absorbirten Ammoniaks

$$x = \frac{(B - b.A)}{B} \text{ da } B : B - b = A : x.$$

Diese Methode lieferte Peligot sehr genaue Resultate; sie ist wegen der Leichtigkeit ihrer Ausführung und der Schnelligkeit, mit der sie zum Ziele führt, sowohl für technische Zwecke im höchsten Grade geeignet, wie auch bei wissenschaftlichen Untersuchungen anwendbar, obwohl nicht in Abrede gestellt werden kann, dass bei der Analyse sehr stickstoffarmer Körper die Bestimmung mit Platinchlorid genauere Resultate giebt.

Der gegen die Methode von Varrentrapp und Will erhobene Einwurf, dass man auch durch Glühen stickstofffreier Körper mit Natronkalk Ammoniak erhalte, ist durch die allersorgfältigsten und genauesten Versuche widerlegt worden. Wenngleich der freie Stickstoff sich in der Glühhitze bei Gegenwart von reinem Alkali mit Kohle zu Cyan verbindet, so kann doch bei obiger Stickstoffbestimmung eine Vereinigung des im Apparate vorhandenen Stickstoffs der Luft mit der durch die Zersetzung der organischen Verbindungen anfangs ausgeschiedenen Kohle deshalb nie stattfanden, weil dazu eine starke Weifsglühhitze, jedenfalls eine Temperatur erforderlich ist, welche in Glasgefäfsen niemals erreicht werden kann. Eben so wenig hat sich die Vermuthung als begründet erwiesen, dass freier Stickstoff sich mit dem im Entstehungsmomente frei werdenden Wasserstoff beim Contact mit glühendem Natronkalk zu Ammoniak verbinde; diese Vereinigung geht vielmehr immer nur dann vor sich, wenn auch der Stickstoff sich im *status nascens* befindet.

Jene Methode der Stickstoffbestimmung genügt sowohl in Betreff der Genauigkeit der damit erzielten Resultate, wie hinsichtlich der Leich-

---

[2]) Journ. de Pharm. et de Chim. T. XI, p. 384.

Digitized by Google

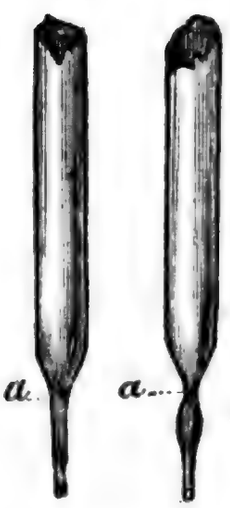
tigkeit ihrer Ausführung so vollkommen den an sie gerichteten Anforderungen, dass man sich wohl schwerlich noch eines anderen Verfahrens bedienen würde, wenn sie auf alle stickstoffhaltigen Körper mit gleichem Erfolge anwendbar wäre. Will und Varrentrapp haben durch Versuche bewiesen, dass bei solchen organischen Körpern, welche Salpetersäure, Untersalpetersäure und ähnliche andere Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs enthalten, ihr Stickstoffgehalt durch Glühen mit Natronkalk nur partiell als Ammoniak erhalten wird, selbst dann, wenn man sie mit einem grofsen Ueberschuss von Zucker oder einer andern kohlenstoffreichen Substanz gemengt hat. Von um so gröfserer Wichtigkeit ist:

Die Methode von Bunsen, welche gerade in den Fällen, wo jene nicht ausreicht, die schärfsten Resultate giebt. Dieselbe stimmt im Principe mit der sogenannten qualitativen Stickstoffbestimmung überein, indem sie, wie diese, ebenfalls nur das relative Verhältniss der Kohlenstoff- und Stickstoffvolumina giebt, sie unterscheidet sich aber von ihr sehr wesentlich durch die Art der Ausführung und zeichnet sich noch besonders dadurch aus, dass sie, namentlich bei Körpern von verhältnissmäfsig grofsem Stickstoffgehalt, alle anderen bisher in Vorschlag gebrachte Methoden der Stickstoffbestimmung an Genauigkeit weit übertrifft.

Bunsen's Verfahren besteht im Wesentlichen darin, dass man die zu analysirende Substanz mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer in einer hermetisch verschlossenen zuvor evacuirten Glasröhre zum Rothglühen erhitzt, den gasförmigen Inhalt derselben, ein Gemenge von Kohlensäure und Stickgas in ein Eudiometer über Quecksilber überfüllt, und hierin durch Absorption der ersteren vermittelst einer Kalikugel das Volumverhältniss beider Gase bestimmt. Diese Methode hat noch den Vorzug, dass sie nur eine äufserst geringe Menge Substanz in Anspruch nimmt — in den meisten Fällen sind dazu 5 Centigramme hinreichend, während andere Methoden wenigstens eben so viele Decigramme erfordern. —

Zur Verbrennung mit Kupferoxyd bedient man sich starker Glasröhren von sehr schwer schmelzbarem Glase, die etwa $^3/_4$ Zoll inneren Durchmesser besitzen. Die weitesten der gewöhnlichen Verbrennungsröhren von strengflüssigem böhmischen Glase können sehr gut dazu benutzt werden. Ein ohngefähr $^5/_4$ Fufs langes Stück wird an dem einen Ende vor der Glasbläserlampe langsam ausgezogen, mit der Vorsicht, dass das etwa 4 Zoll lange kegelförmige Ende möglichst stark im Glase bleibt. Letzteres hat, nachdem es durch Abschneiden mit einer Feile bis auf etwa 3 Zoll verkürzt ist, die Gestalt von Fig. 9, A. Die Röhre wird darauf bei *a* stark verengt, dadurch dass man diese Stelle unter beständigem Drehen der Röhre, ohne weiter zu ziehen, in den heifsesten Theil einer starken Flamme bringt und so das Glas langsam zusammenfallen lässt, bis es zuletzt die Form von Fig. 9, B. erhält. Diese Manipulation hat zum Zwecke, sowohl dem gewölbten Theile der Glasröhre, wie der verengten Stelle, in welche die Wölbung ausläuft, eine möglichst grofse Stärke zu ertheilen und dadurch zu verhindern, dass sich die Röhre beim nachherigen Glühen an dieser Stelle ausbläst, was durch den starken Druck von Innen unfehlbar geschehen würde, wenn man sich mit blofsem Ausziehen auf die gewöhnliche Weise

Fig. 9.




Digitized by Google

begnügen wollte. Nachdem man sie hierauf inwendig durch Ausreiben und Auswaschen mit Aether zur Entfernung jeder Spur von Fett auf's Sorgfältigste gereinigt hat, wird ein inniges Gemenge von etwa 5 Grammen lockerem ausgeglühten Kupferoxyd mit 3 bis 5 Centigrammen der zu analysirenden Verbindung, die indess nicht genau abgewogen zu seyn braucht, nebst einer kleinen Menge geglühter und im Wasserstoffgase reducirter Kupferdrehspäne durch die weite Oeffnung der Röhre eingefüllt und möglichst weit ans entgegengesetzte Ende derselben gebracht. Man zieht nun auch das andere Ende der Röhre, 6 bis 7 Zoll von dem bereits verengten Theile entfernt, vor der Glasbläserlampe aus und verengt die ausgezogene Stelle genau wie zuvor. Hierbei ist zu bemerken, dass man das Ausziehen der Röhre aus Ersparniss nicht etwa vermittelst eines an das offene Ende angeschmolzenen Glasstückes bewerkstelligen darf, weil sich beim Ansetzen desselben leicht etwas Oel aus der Flamme im Innern der Röhre condensirt, welches sich nachher nicht wieder daraus entfernen lässt. Das Rohr muss daher lang genug seyn, um das Ende oberhalb der auszuziehenden Stelle noch bequem mit der Hand fassen zu können. — Flüchtige flüssige Körper werden am besten in einem an einer Seite oder an beiden Enden zugeschmolzenen Glasfädchen in die Verbrennungsröhre gebracht.

Da die Gasvolumina, welche man bei dieser Methode zur Messung erhält, verhältnissmäfsig sehr klein sind, so reicht schon die geringste Menge der dem zu messenden Stickstoff beigemengten atmosphärischen Luft hin, um das Resultat fehlerhaft zu machen. Es genügt daher nicht, die in der Verbrennungsröhre enthaltene Luft vor dem Zuschmelzen blos durch Evacuiren zu entfernen. Bunsen füllt die Röhre deshalb vor dem Evacuiren mit Wasserstoffgas; er verbindet sie zu diesem Zwecke einerseits mit dem Wasserstoffentwickelungsapparat *A* Fig. 10 anderseits mit einer kleinen Handluftpumpe. Das sich in *A* entwickelnde Gas wird in *B* durch Schwefelsäure getrocknet, durchstreicht darauf die Verbrennungsröhre, und tritt durch den geöffneten Hahn *p* der Luftpumpe

Fig. 10.

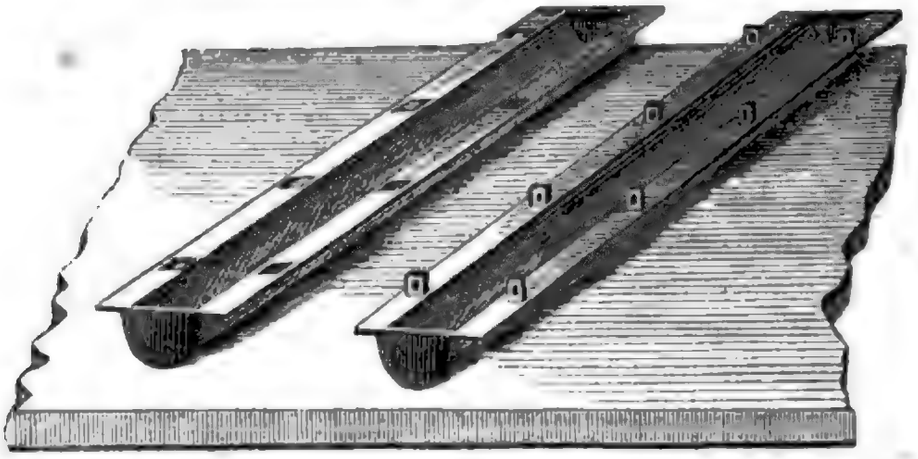
wieder aus. Wenn auf diese Weise ein continuirlicher Wasserstoffstrom lange genug durch den Apparat gestrichen ist, und man sicher seyn kann, dass alle atmosphärische Luft daraus verdrängt ist, wird der Hahn *p* geschlossen, die Entwickelungsflasche *A* geöffnet, dann das Kautschuckrohr *c* in der Mitte fest unterbunden und darauf durch einen Zug der Luftpumpe, nach welchem man den Hahn *s* wieder rasch verschliefst, ein luftverdünnter Raum verursacht, so dass das Ende *d* an der verengten Stelle, nachdem man durch Neigen und Bewegen der Röhre das Kupferoxyd mit der orga-

Digitized by Google

nischen Substanz bis in die Mitte derselben gebracht hat, mit der Löthrohrflamme ohne Gefahr des Ausblasens abgeschmolzen werden kann. Nachdem man das zugeschmolzene Ende in der Spiritusflamme langsam sich hat abkühlen lassen, wird die Röhre so vollständig wie möglich evacuirt, und zuletzt auch auf der anderen Seite bei *b* hermetisch verschlossen.

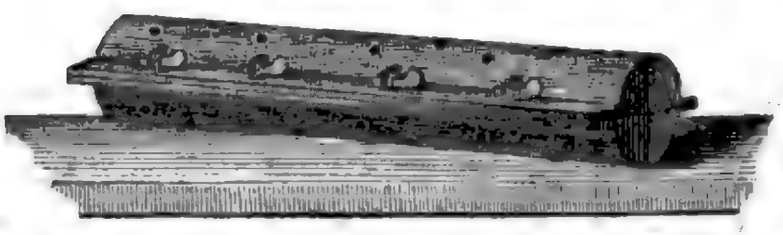
Da die meisten stickstoffhaltigen organischen Verbindungen zu ihrer vollständigen Verbrennung einer Temperatur bedürfen, bei welcher das Glas anfängt zu erweichen, so würden solche Röhren, wollte man sie wie gewöhnlich bei der organischen Analyse unmittelbar zwischen Kohlenfeuer erhitzen, durch den starken Druck, welchen die erzeugten gasförmigen Verbrennungsproducte, Kohlensäure, Wassergas und Stickstoff, auf die Innenwand ausüben, unfehlbar ausgeblasen werden. Diesen Uebelstand hat Bunsen dadurch beseitigt, dass er die Röhre mit einem erstarrenden Gypsbrei in einem festen Behälter einschliefst und so einen starken Gegendruck auf die Aufsenwände derselben hervorbringt. Dazu dient die Fig. 11 abgebildete Form, aus starkem Eisenblech geschmiedet,

Fig. 11.



deren beide Theile genau auf einander passen und zusammen einen hohlen cylindrischen Raum von 2 Zoll Durchmesser und 1 Fufs Länge umschliefsen. Da, wo die beiden Hälften auf einander liegen, sind die Ränder der Längsseiten nach Aufsen umgebogen, so dass beim Zusammenlegen derselben je zwei einander vollkommen decken. Auf diesen auswärts gebogenen Flächen der einen Formhälfte stehen je vier starke eiserne Stifte von etwa $^3/_4$ Zoll Höhe und $^1/_2$ Zoll Breite, welche in der Mitte einen länglichen fensterähnlichen Ausschnitt haben, während die andere Hälfte an den entsprechenden Stellen eben so viele Oeffnungen besitzt, welche jene Stifte beim Zusammenlegen hindurchlassen. Durch kleine eiserne Keile, welche man alsdann in die Ausschnitte der Stifte eintreibt, können beide Theile der Form fest gegen einander gepresst werden. Fig. 12 zeigt eine solche geschlossene Form.

Fig. 12.



Beide Hälften der Form, offen neben einander liegend, werden mit einem frisch bereiteten Brei von gebranntem Gyps und Wasser, dem man eine Handvoll zerschnittener Kuhhaare untermischt, gefüllt, darauf die

Digitized by Google

Verbrennungsröhre in die Mitte der einen Formhälfte eingedrückt und die Form, sobald die Gypsmasse anfängt zähe zu werden, auf die angegebene Weise geschlossen. Die Kuhhaare geben dem erstarrenden Gyps die nöthige Lockerheit und verhindern, dass die Röhre, wie es ohne deren Zusatz leicht geschieht, — wahrscheinlich in Folge ungleicher Ausdehnung des erstarrten Gypses beim Erhitzen — bricht. Die bauchige Wand einer jeden Halbform ist außerdem zehn bis zwölfmal durchlöchert, um später den Wasserdämpfen und den sich aus den Kuhhaaren entwickelnden gasförmigen Producten einen Ausweg zu bereiten.

Nachdem der Gyps vollständig erhärtet ist, wird die Form in einem geeigneten Ofen eine Stunde lang einer dunkeln Rothglühhitze ausgesetzt. Am besten eignet sich dazu ein länglicher, viereckiger, inwendig mit Thonmasse bekleideter eiserner Ofen von der Art, wie man sie in den Laboratorien zum Glühen eiserner Röhren anwendet, von ungefähr $1^1/_2$ Fuſs Länge, $^3/_4$ Fuſs Breite und $^1/_2$ Fuſs Höhe über dem Rost. Der Rost wird zuerst mit einer Lage glühender Kohlen gleichmäſsig bedeckt, auf diese die Form so gestellt, dass ihre bauchigen Wände seitlich gekehrt sind, und darauf ganz mit Kohlen umlegt. Sobald dieselben durch und durch rothglühen und der Geruch nach verbrannten Haaren nachlässt, bedeckt man die glühende Kohlenfläche 1 Zoll hoch mit einer Schicht Asche und lässt die Form darunter noch etwa eine halbe Stunde lang liegen, während dem sich die Hitze langsam und gleichmäſsig nach Innen verbreitet. Die Regelung der Temperatur erfordert einige Uebung. Die Röhre, bei deren Herausnehmen aus der erkalteten Form Vorsicht nöthig ist, weil dabei leicht die Spitzen abbrechen, muss eine matte undurchsichtige und blasige Oberfläche besitzen, also völlig erweicht gewesen seyn. Hat man zu viel Substanz angewandt oder ist die Temperatur des Ofens zu hoch gewesen, so findet sie sich häufig an einer Stelle ausgeblasen.

Der gasförmige Inhalt der Röhre wird alsdann unter Quecksilber in ein Eudiometer entleert, nachdem man die eine Spitze derselben, ebenfalls unter Quecksilber, vorsichtig abgebrochen hat. In der Regel befindet sich das Gas darin im comprimirten Zustande, so dass ein Theil desselben beim Abbrechen der Spitze herausgepresst wird. Hat man zu wenig Substanz verbrannt, so sieht man das Quecksilber in der Röhre emporsteigen. Findet weder das Eine noch das Andere statt, so ist die Röhre gewöhnlich verletzt, und man findet dann bei genauerer Betrachtung derselben nicht selten die Wand an irgend einer Stelle fein durchlöchert, wozu häufig ein in der Glasmasse eingeschlossen gewesenes Luftbläschen Veranlassung giebt. — Als Eudiometer dient eine auf die Bd. II. S. 1053 ff. angegebene Weise eingetheilte und calibrirte Glasröhre von etwa 300mm Länge und 19mm Durchmesser, welche natürlich nicht mit eingeschmolzenen Platindrähten versehen zu seyn braucht. Dieselbe wird, nachdem man inwendig im Kopf derselben ein Tröpfchen Wasser abgestrichen hat, um das einzufüllende an und für sich schon feuchte Gas ganz mit Wasserdampf zu sättigen, mit Hülfe eines Trichters (Bd. II. S. 1060) mit Quecksilber gefüllt, worauf man jede darin noch haftende Luftblase mit einem Drahte, oder durch eine gröſsere Blase, welche man langsam darin aufsteigen lässt, aufs Sorgfältigste daraus entfernt, und dann den gasförmigen Inhalt der unter Quecksilber geöffneten Verbrennungsröhre in sie entleert. Da es sich nur um die Bestimmung des relativen Kohlensäure- und Stickstoffgehaltes der Gasmischung handelt, so ist es natürlich nicht nothwendig, dass man die Röhre vollkommen leert, gleichwohl ist es,

Digitized by Google

besonders in den Fällen, wo der Stickstoffgehalt nur einen kleinen Bruchtheil vom Ganzen ausmacht, zweckmäfsig, ein möglichst grofses Gasvolumen anzuwenden.

Das Gesammtvolumen wird zunächst, nachdem es die Temperatur der umgebenden Luft angenommen hat, nebst Thermometer- und Barometerstand mit allen den im Art. Eudiometer angegebenen Vorsichtsmaafsregeln gemessen, darauf mit einem Eisen- oder Platindraht eine befeuchtete Kalikugel unter Quecksilber in die Gasmischung eingeführt, und, wenn eine zweite Kugel keine weitere Volumenveränderung mehr bewirkt, das rückständige Stickgas nach Entfernung der Kugel wie vorhin bestimmt. Das letztere ist durch das Aetzkali zugleich entwässert und als solches in Rechnung zu bringen.

Als Beispiel möge eine Analyse des Kyanäthins dienen:

| | beob. Vol. | Temp. C°. | Quecksilbersäule über d. Wanne | Bar. | Corr. Vol. bei 0° C. und 1$^{m}$ Druck |
|---|---|---|---|---|---|
| Gesammtvolumen (Kohlensäure und Stickst.) (feucht). | 185,1 | 20,9° | 370,4$^{mm}$ | 753,9$^{mm}$ | 62,81 |
| Nach Absorption der Kohlensäure (trocken). | 40,8 | 20,8° | 517,4 | 755,8 | 9,04 |

Daraus ergiebt sich das Verhältniss der Kohlensäure zum Stickstoff wie 53,77 : 9,04 = 6 : 1,009. Da nun 1 Volumen Kohlensäure $^1/_2$ Volumen (Aequivalent) Kohlenstoff enthält, 1 Volumen Stickgas aber einem halben Aequivalent entspricht, so folgt, dass das Kyanäthin auf 6 Aeq. Kohlenstoff 1 Aeq. Stickstoff besitzt, also auf 65,5 Th. des gefundenen procentischen Kohlenstoffgehalts 25,5 Procent Stickstoff, (75,0 × 6 : 175,0 = 65,5 : 25,5).

Bestimmung des Chlors in organischen Verbindungen. In den meisten organischen Verbindungen, welche Chlor enthalten, ist dasselbe mit den übrigen Elementen so innig verbunden, dass es nicht gelingt, auch wenn sie in Wasser auflöslich sind, dasselbe durch salpetersaures Silber als Chlorsilber zu fällen. Selbst durch Kochen mit Kalilauge werden nur wenige in der Weise zerlegt, dass alles Chlor mit dem Kalium zusammentritt. Es bedarf daher eines anderen Verfahrens, um das Chlor in diesen Verbindungen zu bestimmen.

Die gebräuchliche, auf alle Fälle anwendbare Methode stützt sich auf die Leichtigkeit, mit der chlorhaltige organische Verbindungen in der Glühhitze von den Alkalien oder alkalischen Erden zerlegt werden und dabei alles Chlor an letztere abgeben. Am besten eignet sich dazu der Aetzkalk (gebrannter Marmor), da man diesen am leichtesten rein und frei von Chlor erhalten kann.

Eine etwa $1^1/_2$ Fufs lange am hinteren Ende zugeschmolzene Glasröhre wird mit einer 2 bis 3 Zoll langen Schicht des gepulverten Aetzkalks gefüllt, von dessen Reinheit (Abwesenheit von Chlor) man sich vorher überzeugt hat, darauf aus dem S. 186 beschriebenen, gewogenen Röhrchen die Substanz eingebracht, diese wieder mit einer 2 Zoll langen Kalkschicht bedeckt und mit Hülfe des korkzieherförmig gebogenen Drahtes damit innig gemengt, worauf man schliefslich den vorderen noch leeren Theil der Röhre ganz mit Aetzkalk füllt. In einem gewöhnlichen Verbrennungsofen wird alsdann zuerst der vordere Theil zum Glühen gebracht,

Digitized by Google

und nachher allmälig bis ans Ende damit fortgeschritten, bis die ganze Röhre rothglüht. Flüchtige Flüssigkeiten bringt man wie gewöhnlich, in einer kleinen Glaskugel abgewogen, hinein, zähe, nicht flüchtige Flüssigkeiten in einem Platin- oder Glasschiffchen. Nach beendeter Zersetzung nimmt man sogleich die Kohlen weg, verschliefst das offene Ende der Röhre mit einem Kork und steckt sie, von der Asche gehörig befreit, noch heifs, mit dem hinteren Ende zuerst, in ein mit destillirtem Wasser bis zu zwei Drittel seines Inhalts gefülltes Becherglas, wodurch sie in viele Stüke zerspringt und sich ihres Inhalts entleert. Versäumt man, das vordere offene Ende zuvor durch einen Kork zu verschliefsen, so wird beim Eintauchen der sogleich zerbrechenden Röhre durch die sich entwickelnden Wasserdämpfe ein grofser Theil des Kalkpulvers unfehlbar oben herausgeschleudert. Ehe man das letzte Röhrenstück, welches man in der Hand hält, zu den übrigen in das Becherglas wirft, wird natürlich der Kork davon abgezogen.

Nachdem durch Zusatz einer hinreichenden Menge reiner Salpetersäure und gelindes Erwärmen der Flüssigkeit der Kalk sich gelöst hat, wird die klare Lösung abfiltrirt, mit salpetersaurem Silber gefällt und das Chlorsilber wie gewöhnlich bestimmt. Diese Methode ist eben so leicht auszuführen, als sie genaue Resultate liefert.

Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen. Nur in wenigen Fällen gelingt es, den Schwefel der organischen Verbindungen durch Oxydation mit Salpetersäure in Schwefelsäure zu verwandeln. Am zweckmäfsigsten wird folgendes Verfahren angewandt. Man bringt in den hinteren Theil einer am hinteren Ende zugeschmolzenen $1^1/_2$ Fufs langen Glasröhre eine etwa 3 Zoll lange Schicht eines innigen Gemenges von reinem wasser- und schwefelsäurefreiem kohlensauren Kali (oder Natron) und chlorsaures Kali, ohngefähr in dem Verhältnisse von 8 Th. zu 1 Th., hierauf die zu analysirende schwefelhaltige Substanz und dann eine neue 3 Zoll lange Lage desselben Gemenges, mischt die organische Verbindung mittelst eines korkzieherförmig gewundenen Eisendrahts innig damit zusammen, so dass sie sich auf die ganze Länge der Mischung gleichförmig vertheilt und füllt zuletzt den noch übrigen Theil der Röhre mit wasserfreiem kohlensauren Kali, dem nur wenig chlorsaures Kali zugesetzt ist. Wegen der von dem chlorsauren Kali beim Glühen ausgehenden Gasentwickelung ist durch Klopfen ein etwas weiter Canal zwischen der Oberfläche des pulverförmigen Gemisches und der oberen Wand der Glasröhre hervorzubringen.

Die so gefüllte Röhre wird darauf in einem Verbrennungsofen von vorn bis zu der Stelle, wo die schwefelhaltige Substanz liegt, rasch erhitzt; erst wenn diese ganze Strecke rothglüht, fährt man mit dem Umlegen von Kohlen langsam fort bis ans Ende. Bei sehr kohlehaltigen Substanzen ist es zweckmäfsig, in den hinteren Theil der Röhre noch einige Stückchen reines chlorsaures Kali zu bringen, damit alle Kohle zu Kohlensäure verbrennt, und die etwa gebildeten Verbindungen des Kalis mit niederen Oxydationsstufen des Schwefels vollkommen in schwefelsaures Salz verwandelt werden. Hat man den Schwefelgehalt sehr flüchtiger Flüssigkeiten zu bestimmen, welche, mit Sauerstoffgas erhitzt, leicht detoniren, so füllt man am zweckmäfsigsten den hinteren Theil der Röhre mit einer 3 bis 4 Zoll langen Schicht eines an chlorsaurem Kali etwas reicheren Mischung desselben mit kohlensaurem Kali, bringt auf diese

Digitized by Google

die mit ihrer Spitze nach vorn gekehrte, die Flüssigkeit enthaltende Kugel und füllt den Rest mit bloſsem kohlensauren Kali. Wenn der gröſste Theil dieser vorderen Lage glüht, lässt man die Flüssigkeit aus der Kugel durch gelindes Erwärmen der Stelle, wo letztere liegt, austreten und hält, während man durch langsam fortschreitendes Erhitzen die Dämpfe derselben über das kohlensaure Kali treibt, den hinteren Theil durch wenige Kohlen nur so warm, dass sich daselbst nichts von der Flüssigkeit wieder condensirt, ohne jedoch das dort befindliche chlorsaure Kali zum Schmelzen zu bringen. Dabei entsteht, gewöhnlich unter Abscheidung von Kohle, ein Gemenge von Schwefelkalium, unterschwefligsaurem und schwefligsaurem Kali, welche sich zuletzt in dem durch stärkeres Erhitzen der hinteren, chlorsaures Kali enthaltenden Mischung entbundenen Sauerstoff unter gleichzeitiger Verbrennung der Kohle in schwefelsaures Kali verwandeln.

Anstatt den Inhalt dieser Röhre nach dem Erkalten mit Wasser aufzulösen, zerstückelt man sie am besten auf die Seite 205 beschriebene Weise, indem man sie wohl verkorkt und, auswendig von Asche gereinigt, noch heifs in ein Becherglas mit Wasser taucht, dieses alsdann mit reiner, schwefelsäurefreier Salzsäure versetzt — wobei das Glas zur Vermeidung eines Verlustes durch Verspritzen mit einer passenden Glasschale bedeckt seyn muss — die saure Flüssigkeit filtrirt und darauf mit Chlorbaryum fällt.

Gewöhnlich wird empfohlen, sich zur Schwefelbestimmung eines Gemenges von kohlensaurem Kali und Salpeter zu bedienen. Die Anwendung des letzteren als Oxydationsmittel hat jedoch den grofsen Nachtheil, dass man, da ein nicht unbeträchtlicher Theil des Salpeters unzersetzt bleibt, nachher eine salpetersäurehaltige Flüssigkeit erhält, aus welcher nach Zusatz von Chlorbaryum das Doppelsalz von schwefelsaurem und salpetersaurem Baryt gefällt wird. Die meisten auf letztere Art ausgeführten Analysen haben daher einen etwas zu grofsen Schwefelgehalt ergeben.

Die mehrfach verbreitete Ansicht, es sey die Benutzung des chlorsauren Kalis zu obigem Zwecke mit gröfserer Gefahr verbunden, ist unbegründet. Wenn langsam und vorsichtig erhitzt wird, hat man nie eine Explosion zu befürchten.

Bei der Prüfung des kohlensauren Natrons (oder Kalis) auf seine Reinheit ist nicht zu übersehen, dass dasselbe häufig vollkommen frei von Schwefelsäure gefunden wird, aber oft eine nicht unbeträchtliche Menge unterschwefligsaures und schwefligsaures Salz enthält. Man darf daher nie versäumen, eine Probe davon mit einem kleinen Zusatz von chlorsaurem Kali oder Salpeter zu glühen, und nachher auf die mit Salzsäure gesättigte Lösung mit Chlorbaryum zu prüfen. In Ermangelung eines reinen kohlensauren Kalis oder Natrons kann man sich auch der gebrannten Magnesia bedienen.

Die obige Methode der Schwefelbestimmung gewährt sehr genaue Resultate, wenn der Schwefelgehalt nicht weniger als 8 bis 5 Procent beträgt. Ob sich auch bei schwefelärmeren Verbindungen, welche, wie die sogenannten Proteinkörper, weniger als 1 Procent Schwefel enthalten, anwendbar ist, darüber fehlt es bis jetzt noch an hinreichend beweisenden Versuchen. Sie lässt sich für diese Fälle mit Erfolg vielleicht dahin abändern, dass man statt des kohlensauren Kalis eine innige Mischung von 1 Th. wasserfreiem kohlensauren Natron mit 2 Th. Kalkhydrat anwen-

Digitized by Google

det, die man im Platintiegel stark erhitzt und nachher mit einer angemessenen Menge chlorsaurem Kali mengt. Wenn man von der zu analysirenden schwefelarmen Substanz, z. B. von Casein, zwei bis drei Gramme mit einer 10 bis 12 Zoll langen Schicht jenes Gemenges gleichförmig mischt, den anderen Theil der $1^1/_2$ Fufs langen Röhre alsdann noch ganz mit letzterem füllt und langsam erhitzt, so ist anzunehmen, dass eine vollständige Oxydation des Schwefels sowohl wie der Kohle erfolgt, besonders wenn man zu Anfang in den hinteren Theil der Röhre noch einige Stücke geschmolzenes chlorsaures Kali bringt, und daraus ganz zu Ende einen Strom von Sauerstoff entwickelt. Der Zusatz von Kalk zu dem kohlensauren Natron würde das Schmelzen desselben verhindern und bewirken, dass der Sauerstoff die ganze poröse Masse gleichförmig durchdringt, so dass nirgends unverbrannte Kohle zurückbleibt, und aller Schwefel zu Schwefelsäure verbrennt. Die Menge des hierbei sich bildenden schwefelsauren Kalkes ist so gering — 3 Grm. Casein würden ohngefähr nur 0,12 Grm. Gyps liefern, welche nicht 100 Grm. Wasser zur Auflösung bedürfen —, dass beim nachherigen Auflösen in salzsäurehaltigem Wasser nichts davon ungelöst bleibt.

Die bis jetzt gebräuchlichste Methode, den Schwefel solcher schwefelarmer Verbindungen zu bestimmen, besteht darin, dass man die abgewogene, hernach ein wenig befeuchtete Substanz mit schwefelsäurefreiem Kalihydrat in einer Silberschale anfangs gelinde erhitzt und in die geschmolzene Masse unter beständigem Umrühren mit einem Platinmesser nach und nach Salpeter einträgt, und darauf die Temperatur allmälig erhöht, bis zuletzt die geschmolzene Masse vollkommen weifs erscheint. Sie wird nach dem Erkalten in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure übersättigt und mit Chlorbaryum gefällt. Der geglühte schwefelsaure Baryt enthält in der Regel noch etwas kaustischen Baryt (von mitgefälltem salpetersauren Baryt herrührend) beigemengt, welcher vor der Wägung mit Essigsäure oder verdünnter Salzsäure ausgezogen werden muss.

Schwefelsäurefreies Kalihydrat erhält man leicht durch Auflösen von gewöhnlichem festem Aetzkali in Alkohol, Abgiefsen der oberen weingeistigen Kalilösung von der unteren wässrigen, Filtriren und Abdampfen der filtrirten klaren Flüssigkeit im Silbertiegel unter einige Male erneutem Zusatz von Wasser.

Heintz hat noch ein anderes Verfahren der Schwefelbestimmung in Vorschlag gebracht, welches sehr genaue Resultate liefern soll. Er füllt eine an beiden Enden offene Verbrennungsröhre zur Hälfte mit schon geglühten Kupferdrehspänen, oxydirt dieselben durch starkes Erhitzen in einem Strom von Sauerstoffgas und führt nach dem Erkalten die in einem Platinschiffchen abgewogene Substanz auf diesem von hinten in die Röhre ein. Der vordere Theil derselben ist zuvor vor der Glasbläserlampe zu einer etwas abwärts gebogenen Spitze ausgezogen, welche in den Schenkel eines dazu besonders eingerichteten Will'schen Kugelapparates mündet und durch einen Kautschuckstreifen damit luftdicht verbunden wird. Dieser Kugelapparat ist mit einer wässrigen verdünnten Lösung von schwefelsäurefreiem Kali gefüllt. Das hintere offene Ende wird nach dem Einbringen des Platinschiffchens wieder mit einem Sauerstoff enthaltenden Gasometer luftdicht verbunden, und, sobald das oxydirte Kupfer glüht, die Verbrennung im langsamen Sauerstoffgasstrome auf die gewöhnliche Weise eingeleitet. Hierbei entsteht schwefelsaures Kupferoxyd und schweflige Säure nebst Dämpfen von Schwefelsäure, welche letztere

Digitized by Google

von der vorliegenden Kalilauge absorbirt werden. Nach beendeter Oxydation bringt man den Inhalt des Kugelapparates in eine geräumige Flasche, welche eine warme Lösung von chlorsaurem Kali in Salzsäure enthält, und verschliefst dieselbe sogleich wieder mit einem Glasstöpsel. Die schweflige Säure wird dadurch rasch in Schwefelsäure verwandelt. Der Inhalt der Verbrennungsröhre, ein Gemenge von Kupferoxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd und metallischem Kupfer wird darauf in einem Becherglase mit derselben Mischung übergossen und in gelinder Wärme gelöst, worauf man die filtrirte klare Lösung mit Chlorbaryum fällt. — Bei Substanzen, welche Asche hinterlassen, muss auch noch in dieser der Schwefelsäuregehalt bestimmt werden.

Bestimmung des Phosphors in organischen Verbindungen. Zu der Bestimmung des Phosphorgehaltes organischer Verbindungen kann man sich der beiden erst beschriebenen Methoden der Schwefelbestimmung bedienen, Glühen der Substanz in einer Glasröhre mit einem Gemenge von kohlensaurem und chlorsaurem Kali, oder Zusammenschmelzen mit Kali und Salpeter. Die gebildete Phosphorsäure wird nachher aus der sauren Lösung durch schwefelsaure Magnesia und Ammoniak im Uebermaafs als phosphorsaure Magnesia-Ammoniak gefällt.

*H. K.*

* **Anchusasäure.** Der mit dem Namen Anchusasäure (s. Bd. I, S. 403) von Pelletier belegte Farbstoff der falschen Alkannawurzel (*Anchusa tinctoria*) besitzt, nach einer späteren Untersuchung von Bolley und Wydler die von jenem ihm zugeschriebenen Eigenschaften der Säure nicht, weshalb sie dafür den Namen Alkannaroth oder Anchusin vorschlagen. — Sie haben gefunden, dass die leichte Zerstörbarkeit der Farbe und Umwandlung in ein schmutziges Grün beim Kochen seiner alkoholischen Lösung von der Gegenwart von Ammoniak herrührt, welches seinen Ursprung einer aus den Wurzeln zum gröfsten Theile durch Wasser ausziehbaren braunen, stickstoffhaltigen, humusartigen Substanz verdankt, und dass diesem, besonders dem Techniker sehr fühlbaren Uebelstande durch Zusatz von ein wenig Salzsäure zu der alkoholischen Ammoniaklösung dauernd abgeholfen werden kann.

Um den rothen Farbstoff rein zu erhalten, wird die fein geschnittene Wurzel in einem Verdrängungsapparate mit Wasser übergossen, welches anfangs dunkelbraun abläuft, und dies so oft erneuert, bis das Durchgehende nur noch schwach gelblich gefärbt ist. Die feuchten Wurzeln werden alsdann bei mäfsiger Wärme in einem Trockenofen auf Hürden getrocknet, und darauf in einer Real'schen Presse mit gewöhnlichem Weingeist extrahirt, bis die letzten Portionen nur noch schwach gefärbt erscheinen. Dieser alkoholische Auszug wird mit ein wenig Salzsäure versetzt, und der Alkohol anfangs durch Destillation, zuletzt durch Erwärmen in einem offnen Gefäfs im Wasserbade entfernt. Wird dann die zurückbleibende dickliche, trübe Flüssigkeit, woraus sich der Farbstoff theilweise schon abgesetzt hat, mit Aether geschüttelt, darauf Wasser zugesetzt, und mit oft erneuertem Wasser wiederholt so lange geschüttelt, bis die obenauf schwimmende, dabei an Volumen immer mehr abnehmende, rothe ätherische Flüssigkeit ganz dickflüssig ist, worauf man sie abnimmt und für sich gelinde erwärmt, so erhält man den Farbstoff nach dem Verdunsten des Aethers als eine dunkelrothe harzähnliche spröde Masse, welche im Allgemeinen die Bd. I, S. 403 angegebenen Eigenschaften besitzt.

Digitized by Google

Bolley und Wydler fanden das so gewonnene Alkannaroth nach der Formel: $C_{35}H_{20}O_8$ zusammengesetzt. Die mit etwas Salzsäure versetzte rothe weingeistige Lösung, welche nach stundenlangem Kochen bei stetem Wiederersetzen des verdampfenden Alkohols ihre Farbe unverändert behält, erleidet durch Zusatz von ein paar Tropfen Ammoniak augenblicklich dieselbe Farbenveränderung, welche der rohe Alkoholextract der Wurzel beim Erwärmen erfährt. Der Farbstoff, in Alkohol gelöst, wird durch Alkalien blau gefärbt, Zusatz von Säuren bewirkt darauf eine Fällung von braunrothen Flocken. Eine weingeistige Zinnchloridlösung ertheilt ihm eine violette Färbung, bringt jedoch keinen Niederschlag hervor; Eisenchlorid erzeugt eine olivengrüne Färbung; Bleizucker, keinen, basisch essigsaures Bleioxyd, in Alkohol gelöst, dagegen einen graublauen Niederschlag, der in Alkohol ziemlich löslich ist und seine Zusammensetzung beim Auswaschen verändert.

Wenn man das rohe rothe Alkoholextract ohne Salzsäurezusatz im Wasserbade zur Trockne abdampft, so bleibt zuletzt ein schwarzgrüner Rückstand, aus dem Wasser einen intensiv braun gefärbten Körper auszieht. Wird darauf das Ungelöste abfiltrirt und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis es farblos durchläuft, so nimmt Aether daraus viel von einer mit schön grüner Farbe darin löslichen Substanz auf, deren Menge die der braunen stets überwiegt. Sie bleibt beim Abdampfen des Aethers mit derselben Farbe zurück und ist von Bolley und Wydler Alkannagrün genannt. Dieselben fanden es nach der Formel $C_{34}H_{22}O_8$ zusammengesetzt, welche sich von der des Alkannaroths durch den Mehrgehalt von 2 Aeq. Wasserstoff und den Mindergehalt von 1 Aeq. Kohlensäure unterscheidet. Letzteres scheint demnach unter dem Einflusse des Ammoniaks beim Kochen eine ähnliche Zersetzung zu erleiden, wie die Erythrinsäure (in Kohlensäure und Orcin), wie folgende Gleichung ausdrückt:

$$\underbrace{C_{35}H_{20}O_8}_{\text{Alkannaroth.}} + 2\,HO + NH_4O = \underbrace{C_{34}H_{22}O_8}_{\text{Alkannagrün.}} + NH_4O.CO_2.$$

Dass hierbei Kohlensäure erzeugt wird, ist durch den Versuch bestätigt.

Das Alkannagrün ist in Weingeist nicht sehr löslich; die Lösung erscheint bei durchfallendem Lichte mehr violett, als grün. Auch verdünnte Kalilauge löst nur wenig davon mit grünlicher Farbe; durch Salzsäure wird das Gelöste wieder in bräunlich grünen Flocken gefällt.

*H. K.*

Andaquies-Wachs ist das Wachs einer eigenen Bienenart, welche am Orinoko und Amazonenfluss vorkommt. Es wird dort von den Indianern gesammelt und zur Verfertigung von Kirchenlichtern benutzt, wenn gewöhnliches Bienenwachs fehlt.

Es besitzt nach dem Auskochen mit Wasser ein specif. Gewicht von 0,917 und schmilzt bei 77°. Levy, welcher es untersucht hat, fand darin 81,6 Proc. Kohlenstoff, 13,5 Proc. Wasserstoff und 4,8 Proc. Sauerstoff. Es besteht, gleich dem Bienenwachs, aus einem Gemenge von drei verschiedenen Fetten, von denen das eine in kochendem Alkohol löslich ist und sich beim Erkalten desselben als gelatinöser Körper absetzt. Der unlösliche Theil, nachdem er so oft mit Alkohol ausgekocht ist, bis sich beim Erkalten desselben nichts mehr abscheidet, und welcher etwa 50 Proc. vom Ganzen beträgt, besitzt die Eigenschaften, den Schmelzpunkt und die Zusammensetzung des Palmwachses. Das aufgelöste gelatinirende

Fett, etwa 45 Proc. betragend, hat nach dem Auswaschen mit kaltem Alkohol und Trocknen die Zusammensetzung und Eigenschaften des Zuckerrohr-Wachses. Das dritte, nicht näher untersuchte Fett, etwa 5 Proc., bleibt in dem Alkohol gelöst und nach dem Abdestilliren desselben als ein Oel zurück. *H. K.*

* Anemonin und Anemoninsäure. Aus den Versuchen von Schwartz ist bekannt, dass der Körper, welcher sich nach einigem Stehen aus dem über das Kraut von *Anemone pratensis*, *pulsatilla* und *nemorosa* abgezogenen Wasser abscheidet, aus zwei Substanzen besteht, wovon die eine krystallinische, das Anemonin, durch Behandlung mit Alkohol ausgezogen werden kann, während die andere, nicht krystallinische, die Anemoninsäure, ungelöst zurückbleibt.

Löwig und Weidmann haben das Anemonin analysirt, und seine Zusammensetzung = $C_7H_3O_4$ gefunden. Ueber sein Verhalten fügen sie dem Bekannten noch Folgendes hinzu: Chlor, Brom und Jod wirken nicht wesentlich darauf ein. Concentrirte Schwefelsäure giebt in der Kälte eine farblose, durch Wasser fällbare Lösung, beim Erhitzen tritt Zersetzung ein. Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhält man ebenfalls eine Lösung, welche aber zersetztes Anemonin enthält. Concentrirte Salpetersäure löst das Anemonin in der Hitze unter Stickoxydentwickelung. Anfangs lässt sich durch Wasser noch unverändertes Anemonin niederschlagen, später erfolgt kein Niederschlag mehr, aber nach Ammoniakzusatz entstehen durch Kalk und Barytsalze weifse Niederschläge. Concentrirte Salzsäure löst im Kochen das Anemonin mit braungelber Farbe; die Lösung, abgedampft und mit Wasser behandelt, hinterlässt Anemoninsäure. Auch durch Kochen mit fixen Alkalien und alkalischen Erden wird das Anemonin in Anemoninsäure verwandelt. Letztere erhält man am besten, wenn Anemonin zur vollen Sättigung mit Barytwasser gekocht wird. (Der etwa überschüssige Baryt kann durch Kohlensäure entfernt werden.) Man fällt mit essigsaurem Blei und zersetzt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff. Beim Verdunsten der vom Schwefelblei getrennten Flüssigkeit bleibt eine braune, nicht krystallinische, durchscheinende, leicht zerreibliche, hygroskopische Masse von saurem Geschmack zurück. Dies ist die Anemoninsäure.

Sie ist nach der Formel: $C_7H_5O_6$ zusammengesetzt gefunden. Demnach entstände sie aus dem Anemonin einfach durch Aufnahme von 2 At. Wasser. Sie ist leicht löslich in Wasser, in Weingeist schwer, in Aether gar nicht löslich, bei 100° zu einer ölig-harzigen Substanz schmelzend, weiterhin sich zersetzend. Sie treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen aus. Ihre Salze sind unkrystallisirbar, mit Ausnahme des Quecksilberoxydul-, Quecksilberoxyd-, Bleioxyd- und Silberoxyd-Salzes in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol.

Mit Baryt giebt die Anemoninsäure zwei Verbindungen. Das neutrale Salz lässt sich aus seiner Auflösung in Wasser durch Alkohol in gelben Flocken niederschlagen, setzt man aber zu der Auflösung Barytwasser, so schlägt sich ein rothes basisches Salz nieder.

Löwig und Weidmann vermuthen, dass Schwartz' Anemoninsäure ein Zersetzungsproduct des Anemonins sey. Schwerlich ist sie aber mit ihrer Anemoninsäure identisch, da schon die äufsern Eigenschaften beider Substanzen sehr von einander abweichen.

Fehling hat die Versuche von Löwig und Weidmann wieder-

Digitized by Google

holt und erweitert, und ist dabei theilweise zu andern Resultaten gelangt. Das Anemonin hat, nach ihm, die Zusammensetzung: $C_5H_2O_2$.

Ueber die Eigenschaften des Anemonins giebt er Folgendes an: Schon unter 150° wird es weich, ohne vollkommen zu schmelzen, bei 150° entwickelt sich Wasser und Dämpfe von stechendem Geruch, der gelbe feste Rückstand wird erst bei 300° zersetzt und hinterlässt Kohle. Es ist leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer löslich in kaltem, fast unlöslich selbst in kochendem Wasser und Aether. Chlor wirkt bei gelinder Wärme stark ein, es entwickelt sich viel Salzsäure, und zugleich entsteht ein gelbes flüchtiges Oel. Schwefelsäure schwärzt sich damit selbst in der Kälte, Salpetersäure verwandelt es beim Erhitzen in Oxalsäure; Braunstein und Schwefelsäure entwickeln Ameisensäure daraus; auch concentrirte Salzsäure zersetzt es. Von Alkalien wird das Anemonin mit gelber Farbe gelöst, die Lösungen werden neutral und geben beim Abdampfen unkrystallisirbare Verbindungen. Durch Kochen von Anemonin mit Bleioxyd oder kohlensaurem Silberoxyd und Wasser erhält man krystallisirbare Verbindungen, die von etwas anhängendem Anemonin durch Alkohol befreit werden können.

Fehling hat nach Löwig's Vorschrift die Anemoninsäure dargestellt. Das mit Bleizucker dargestellte Bleisalz hatte die Zusammensetzung: $PbO.C_9H_4O_4$. Daraus geht hervor, dass die Anemoninsäure nicht durch bloſse Wasseraufnahme aus dem Anemonin gebildet wird. Auch fand sich bei dem durch Kohlensäure gefällten überschüssigen kohlensauren Baryt ein Zersetzungsproduct des Anemonins, welches den Niederschlag gelb färbte. Wurde derselbe in Essigsäure gelöst und der Baryt durch Schwefelsäure entfernt, so blieb eine gelbe krystallisirbare Substanz in Auflösung, die, mit Ammoniak versetzt, weder Silber- noch Bleisalze fällte.

Der von Schwartz Anemoninsäure genannte Körper hat, nach Fehling, die Zusammensetzung $C_{30}H_{14}O_{14}$.

Wie es sich mit dem sogenannten Anemonöl verhält, welches, nach Schwartz, gewonnen wird, wenn man frisch destillirtes Anemonwasser mit Aether schüttelt und den Aether verdunsten lässt, darüber existiren weiter keine Versuche, auch nicht über die sogenannte flüchtige Anemoninsäure, welche Schwartz beobachtet hat. (Vergl. Bd. I, S. 406.) *Wp.*

Angelicabalsam. Man erhält, wenn die Wurzel der *Angelica Archangelica L.* mit Alkohol ausgezogen, der meiste Alkohol von der Colatur abdestillirt und der Rückstand auf dem Wasserbade ruhig verdampft wird, eine zähe Masse, die sich beim Stehen in zwei Schichten scheidet. Die untere ist gelbbraun, in Wasser löslich, enthält viel krystallisirbaren und nicht krystallisirbaren Zucker, Bitterstoff, eisengrünenden Gerbstoff, freie Aepfelsäure und besitzt die Consistenz von Honig; die obere Schicht ist dunkelbraun, dick, harzartig, in Wasser nicht, wohl aber in Alkohol und Aether löslich und von Buchholz und Brandes Angelicabalsam genannt worden. Er ist von Buchner d. J.[1]) zuerst untersucht. Er versetzte denselben mit einer hinreichenden Menge Aetzkalilauge und destillirte einen Theil des Wassers ab, worauf sich eine geringe Menge ätherischen Oeles abschied; die länger mit der Lauge erhitzte

[1]) Annalen. der Chemie. Bd. 42, S. 226.



Digitized by Google

Masse liefs beim Filtriren einen wachsartigen Körper zurück, das Angelicawachs; aus der Flüssigkeit krystallisirte bei einer gewissen Concentration ein Unterharz, Angelicin (s.d.) genannt, aus. Bei Uebersättigung des Rückstandes mit Schwefelsäure und Destillation ging Buttersäure und eine neue, Angelicasäure genannte, krystallisirbare Säure mit dem Wasser über, auf die Buchner zuerst aufmerksam machte und die später von Meyer und Zenner näher untersucht wurde. *V.*

Angelicaöl. Wenn die Wurzel von Angelica Archangelica mit Wasser und Kalkhydrat (auf 100 Pfund der Wurzel etwa 5 bis 6 Pfund) destillirt wird, so geht mit den Wasserdämpfen ein ätherisches Oel, von durchdringendem nicht unangenehm kampferartigem Geruch, und gewürzhaft brennendem Geschmack über, welches anfangs farblos ist, später braun wird; es soll etwa $^1/_2$ Proc. der Wurzel betragen. *V.*

Angelicasäure. Formel: $HO.C_{10}H_7O_3$. Zuerst von Buchner d. J. im unreinen Zustande in der Wurzel von Angelica Archangelica aufgefunden, später von Meyer und Zenner[1]) näher untersucht.

Zusammensetzung der wasserfreien Säure:

| | | | in 100 Theilen |
|---|---|---|---|
| 10 Aeq. | Kohlenstoff ..... | 750,0 .... | 66,0 |
| 7 „ | Wasserstoff ..... | 87,5 .... | 7,7 |
| 3 „ | Sauerstoff ..... | 300,0 .... | 26,3 |
| 1 Aeq. | wasserfr. Angelicasäure | 1137,5 | 100,0. |

Zusammensetzung der krystallisirten Säure:

| | | | in 100 Theilen |
|---|---|---|---|
| 10 Aeq. | Kohlenstoff ..... | 750 ..... | 60 |
| 8 „ | Wasserstoff ..... | 100 ..... | 8 |
| 4 „ | Sauerstoff ..... | 400 ..... | 32 |
| 1 Aeq. | kryst. Angelicasäure | 1250 | 100. |

Man stellt diese Säure, nach Meyer und Zenner, am zweckmäfsigsten dar, indem man die getrocknete Wurzel mit $^1/_{10}$ — $^1/_{15}$ ihres Gewichtes Kalkhydrat und hinreichendem Wasser kocht. Man darf kein Kali anwenden, weil damit die Wurzel so sehr aufquillt, dass man das Gemenge kaum kochen und noch weniger die Flüssigkeit davon absondern kann. Die durch Leinwand abgepresste, stark braungefärbte Flüssigkeit lässt man sich klären, dampft sie bis zur dünnen Syrupconsistenz ein, überschüttet dieselbe mit Schwefelsäure und destillirt den gröfsten Theil des Wassers ab. In der Vorlage sammelt sich ein stark sauer reagirendes, trübes Wasser, von eigenthümlichem aromatischen Geschmack, auf dessen Oberfläche sich eine saure, ölige Flüssigkeit abscheidet. Das ganze Destillat wird mit Kali gesättigt, eingedickt und zuletzt im Wasserbade zur Trockne gebracht, wobei der aromatische, an Fenchel erinnernde Geruch verschwindet, die Flüssigkeit aber braun wird. Die Salzmasse wird mit Schwefelsäure übersättigt und destillirt, worauf mit dem stark sauren Wasser, Essigsäure und Baldriansäure in öligen Tropfen übergehen, die sich zum Theil oben auf sammeln; aufserdem setzen sich bei guter Abkühlung und längerem Stehen zolllange nadelförmige Krystalle

[1]) Annalen der Chemie. Bd. 55, S. 317.

Digitized by Google

von Angelicasäure in dem Wasser ab. Zum Theil sammeln sie sich schon in dem Kühlrohre in Masse an. Man muss von Zeit zu Zeit neues Wasser auf den Rückstand in der Destillirblase geben und weiter destilliren, um alle Säure daraus zu gewinnen.

Die erhaltenen Krystalle werden mit kaltem Wasser abgewaschen und mehrmals in wenig heifsem umgeschmolzen. Diese Säure beträgt dem Gewicht nach 2 — 3 Unzen aus 50 Pfd. Wurzeln und krystallisirt leicht aus der heifsen Lösung in schönen langen farblosen, durchsichtigen Nadeln, die bei 45° schmelzen und beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarren. Sie besitzt einen aromatischen Geruch, siedet bei 190° und destillirt, ohne Zersetzung zu erleiden. In kaltem Wasser ist sie wenig, in heifsem leichter, in Alkohol und Aether, auch in Terpenthinöl und fetten Oelen sehr leicht auflöslich.

Am interessantesten ist die Angelicasäure durch die Beziehung, in der sie in Hinsicht auf ihre atomistische Zusammensetzung zu der mit ihr zugleich in der Angelicawurzel enthaltenen Baldriansäure und zu der Fettsäure steht. Letztere enthält nämlich auf gleiche Aequivalente von Kohlenstoff und Sauerstoff nur 1 Aequivalent, erstere 2 Aequivalente Wasserstoff mehr als die Angelicasäure. *V.*

**Angelicasaure Salze.** Die angelicasauren Salze verlieren beim Abdampfen in der Wärme leicht Säure; die mit alkalischer Basis sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, die Verbindungen mit den Erden sind in Alkohol nicht, wohl aber in Wasser löslich, das Bleisalz ist schwer in Wasser löslich, das Silbersalz aber löst sich in Wasser und Alkohol. Das Eisenoxydzalz ist ein fleischrother Niederschlag.

Angelicasaures Bleioxyd: $PbO.C_{10}H_7O_3$ erhält man durch Auflösen von Bleioxyd in der wässerigen Lösung der Säure, Abdampfen in gelinder Wärme und Abkühlung der Flüssigkeit, wo es leicht in schön ausgebildeten Krystallen anschiefst. Selbst schon beim Kochen der Lösung verliert es leicht einen Theil der Säure, wird basisch und krystallisirt dann in Blättchen. Beim Erwärmen backt das neutrale, lufttrockene Salz leicht zusammen und schmilzt, verliert aber dabei leicht Säure. Im luftleeren Raume trocknet es nur schwierig, aber bei längerem Erwärmen bis zu 60° verflüchtigt sich schon Säure. Es ist deshalb schwer ganz trocken und neutral zu erhalten.

Angelicasaurer Kalk: $CaO.C_{10}H_7O + 2$ aq. Wird wie das Bleisalz erhalten. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, und krystallisirt daraus in Blättchen. Man kann es bei 100° trocknen, da es keine Säure bei dieser Temperatur verliert und sein Krystallwasser sonst nur unvollständig abgiebt.

Angelicasaures Silberoxyd: $AgO.C_{10}H_7O_3$ Wird ebenfalls durch Lösung von Silberoxyd in wässeriger Angelicasäure erhalten. Indem man die noch etwas freie Säure enthaltende Lösung bei möglichst gelinder Wärme abdampft, bilden sich graulich weifse kleine Krystalle, die sowohl in Wasser wie in Alkohol löslich sind. Bei rascherem Abdampfen geht mit den Wasserdämpfen viel Säure fort und man erhält kleine Blättchen, die mehr Silberoxyd als das neutrale Silbersalz enthalten. Das Silbersalz kann zweckmäfsig zur Trennung der beiden in der Angelicawurzel enthaltenen Säuren benutzt werden, da das baldriansaure Silberoxyd als weifser Niederschlag erhalten wird, wenn man die gemischten

Digitized by Google

wässerigen Lösungen der Baldrian- und Angelicasäure mit Ammoniak genau sättigt und mit salpetersaurem Silber versetzt, während das angelicasaure Silbersalz aufgelöst bleibt und von dem baldriansauren mit Alkohol leicht vollständig abgewaschen wird. *V.*

**Angelicawachs.** Wenn man die mit Kalilauge gekochte heifse Lösung des Angelicabalsams filtrirt, so erhält man eine wachsähnliche, jedoch in Alkohol und Aether leichter als Wachs lösliche, zum Theil in Flocken, zum Theil in warzenförmigen Anhäufungen beim Erkalten sich ausscheidende, in Kalilauge wenig lösliche, beim Sieden darauf schmelzende, weifse Substanz, die Buchner Angelicawachs genannt hat und von der er vermuthet, dass sie bei langer Aufbewahrung der Wurzel aus dem darin enthaltenen Angelicin entstehen könne. Es ist indefs nicht näher untersucht. *V.*

**Angelicin.** Wenn man, nach Buchner d. J., den Angelicabalsam mit Kalilauge kocht, von dem unlöslichen, wachsartigen, in Flocken ausgeschiedenen Rückstand abfiltrirt, die Flüssigkeit zur Trockne bringt, mit Alkohol auszieht, und in diese Lösung kohlensaures Gas leitet, so scheidet sich, indem die Verbindung des Kalis mit Angelicin zersetzt wird, kohlensaures Kali als krystallinisches Pulver ab, während das Angelicin und die Verbindung des Kalis mit noch einem anderen organischen Stoffe gelöst bleiben. Die filtrirte Flüssigkeit hinterlässt diese beim Verdampfen und aus dem Rückstande zieht Aether das Angelicin aus, während es die anderen Substanzen ungelöst lässt. Das Angelicin schiefst zum Theil in feinen Prismen an, zum Theil scheidet es sich als amorphe Masse aus. Es hat einen anfangs unbedeutenden, später andauernd gewürzhaften, brennenden Geschmack. Buchner hält es für ein krystallisirbares Unterharz und glaubt von ihm nächst dem ätherischen Oel die Wirksamkeit der Wurzel herleiten zu müssen. In frischer Wurzel fand er viel, in sehr alter fast gar kein Angelicin, die Menge des vorhandenen Angelicawachses aber stand gerade in umgekehrtem Verhältniss, er glaubt deshalb, dass die Zusammensetzung beider in nahem Zusammenhang stehe und dass letzteres sich aus ersterem bilden könne. Es sind beide Substanzen jedoch nicht näher untersucht. *V.*

**Anilamid** syn. mit **Nitrosalicylamid**, s. d. unter **Salicylamid.**

**Anile, Anilimide.** Die Anile stehen zu dem Anilin in demselben Verhältnisse, wie die Imide zu dem Ammoniak (s. Anilide). Sie entstehen aus den sauren Anilinsalzen durch Erhitzen unter Austritt von 4 Aequivalenten Wasser (Phtalanil, Camphoranil). Mitunter bilden sie sich auch aus den Anilidsäuren, in welchem Falle nur 2 Aeq. Wasser eliminirt werden (Succinanil). — Die Anile sind ohne Zersetzung flüchtig, obgleich ihr Siedepunkt sehr hoch liegt. Sie lösen sich nur wenig in Wasser, reichlich in Alkohol und Aether. Durch Behandlung mit Ammoniak gehen die meisten unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Anilidsäuren über. Es sind bis jetzt nur wenige Anile bekannt.

**Succinanil** (Anilosuccinamid). Formel: $C_{20}H_9NO_4 = C_{12}H_5N, 2\,C_4H_2O_2$ — Gerhardt u. Laurent —. Es entsteht durch Erhitzen von saurem bernsteinsauren Anilin oder von Succinanilidsäure unter Aus-

Digitized by Google

scheidung von Wasser. Die wässerige Mutterlauge, welche bei der Darstellung des Succinanilids (s. d. S. 226) zurückbleibt, setzt beim Erkalten das Succinanil in farblosen Blättchen ab, welches aus Alkohol umkrystallisirt, in schönen, ziemlich langen verwirrten Nadeln anschiefst. Es ist unlöslich in kaltem Wasser; in siedendem Wasser, auch in Alkohol und Aether, löslich. Es schmilzt bei 155° und erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Masse; lässt sich ohne Veränderung destilliren.

Durch Kochen mit Ammoniak geht das Succinanil unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Succinanilidsäure (s. d. S. 232) über. Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird bernsteinsaures Kali gebildet unter Entwickelung von Anilin.

Suberanil scheint zu existiren, ist aber bis jetzt nicht analysirt worden (s. Suberanilidsäure S. 233).

Phtalanil (Anilophtalimid). Formel: $C_{28}H_9NO_4 = C_{12}H_5N, 2\,C_8H_2O_2$ — Gerhardt u. Laurent.

Wird ein Gemenge von Phtalsäure mit Anilin geschmolzen, so erhält man eine beim Erkalten erstarrende feste Masse, woraus, nachdem sie fein gepulvert ist, kochender Alkohol einige färbende Substanzen auszieht, während Phtalanil zurückbleibt, welches man durch Destillation und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. — Es bildet weifse, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Nadeln, schmilzt bei 203° und sublimirt noch vor dem Schmelzen in schönen nadelförmigen Krystallen. Die geschmolzene Substanz erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

Durch Kochen mit Ammoniak geht das Phtalanil unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Phtalanilidsäure über. — Schmelzen mit Kalihydrat erzeugt Phtalsäure und Anilin.

Camphoranil (Anilocamphorimid). Formel: $C_{32}H_{19}NO_4 = C_{12}H_5N, 2\,C_{10}H_7O_2$ — Gerhardt und Laurent.

Wird durch Einwirkung der Wärme auf saures camphorsaures Anilin gebildet, wobei 4 Aeq. Wasser austreten, und bleibt bei der Bereitung des Ammoniaksalzes der Camphoranilidsäure (s. d. S. 234) auf dem Filter zurück. Aus Aether umkrystallisirt, schiefst es in glänzenden, häufig zolllangen Nadeln an. Es ist unlöslich im Wasser, löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 116°. Am schönsten krystallisirt erhält man es aus siedendem, stark verdünntem Alkohol. In dieser Lösung erzeugt salpetersaures Silberoxyd und Ammoniak einen krystallinischen Niederschlag, welcher wahrscheinlich Camphoranil-Silberoxyd ist.

Wässerige Kalilauge greift das Camphoranil nicht an. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sich Anilin unter Bildung von camphorsaurem Kali. — Durch Behandlung mit Ammoniak entsteht unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser Camphoranilidsäure.

Hierher gehört ferner eine Verbindung, welche ihrer Zusammensetzung nach als ein Anil betrachtet werden muss, die sich aber in ihrem Verhalten mehrfach von den andern Anilen entfernt. Es ist das dem Cyansäurehydrat entsprechende Glied der Anilreihe:

Anilocyansäure (Carbanil, Anilocarbamid, cyansaures Phenyloxyd). Formel: $C_{14}H_5NO_2 = C_{12}H_5N, 2\,CO$. Hofmann.

Diese Verbindung bildet sich neben andern Producten bei der trocknen Destillation des Melanoximids (s. Anilin, Bicyanomelanilin) in Folge eines sehr complicirten Processes. Sie erzeugt sich ferner, obwohl nur in

Digitized by Google

geringer Menge, wenn das Oxanilid (s. d. S. 223) entweder allein oder mit wasserfreier Phosphorsäure der Destillation unterworfen wird. Spuren dieses Körpers, nur durch seinen charakteristischen Geruch erkennbar, bilden sich in mannigfachen Processen, beim Auflösen des Cyananilins und Bicyanomelanilins in Säuren u. s. w. Das rohe Product der Destillation des Melanoximids, welchem stets Carbanilid beigemengt ist, wird, einer niedrigen Temperatur ausgesetzt, durch ein dünnes Filter gepresst, wobei beinahe alles Carbanilid zurückbleibt und in völlig trocknen Gefäfsen rectificirt. Wasserhelle, leichtbewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von äufserst heftigem, zu Thränen reizenden Geruche, der gleichzeitig an den des Anilins, des Cyans und der Cyanwasserstoffsäure erinnert, und namentlich auch die letzterer Verbindung eigenthümliche erstickende Wirkung im Schlunde hervorbringt. Der Siedepunkt liegt zwischen 178° und 180°.

In Berührung mit Alkalien und Säuren assimilirt die Anilocyansäure 2 Aeq. Wasser, die Carbanilidsäure (Anthranilsäure) aber, welche der Analogie gemäfs in diesem Falle entstehen sollte, zerfällt in ihre Zersetzungsproducte, Anilin und Kohlensäure.

$$\underbrace{C_{14}H_5NO_2}_{\text{Anilocyansäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + 2\,CO_2$$

Mit Wasser allein erleidet die Anilocyansäure eine ähnliche Veränderung, sie zerlegt sich nämlich unter Zuziehung der Elemente von 1 Aeq. Wasser, in 1 Aeq. Carbanilid und 1 Aeq. Kohlensäure.

$$\underbrace{C_{14}H_5NO_2}_{\text{Anilocyansäure}} + HO = \underbrace{C_{12}H_6N,CO}_{\text{Carbanilid.}} + CO_2$$

Diese Gleichung repräsentirt das Endresultat, aber es zerlegt sich offenbar 1 Aeq. Anilocyansäure mit Wasser in Kohlensäure und Anilin, welches letztere sich ein zweites noch unzerlegtes Anilocyansäure-Aequivalent aneignet. Zusatz von Anilin zu Anilocyansäure bedingt in der That die augenblickliche Ausscheidung von Carbanilid.

$$\underbrace{C_{14}H_5NO_2}_{\text{Anilocyansäure}} + \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} = \underbrace{2\,(C_{12}H_6N,CO)}_{\text{Carbanilid.}}$$

Durch die Einwirkung des Ammoniaks wird die Anilocyansäure in Carbamid-Carbanilid verwandelt.

$$\underbrace{C_{14}H_5NO_2}_{\text{Anilocyansäure}} + NH_3 = \underbrace{NH_2,CO;C_{12}H_6N,CO}_{\text{Carbamid-Carbanilid.}}$$

In ähnlicher Weise scheinen alle dem Ammoniak analogen, flüchtigen Basen zu wirken. Cumidin, Toluidin und selbst Leucolin erzeugen damit krystallinische Substanzen, welche wahrscheinlich Doppelverbindungen von Carbanilid mit Carbocumidid, Carbotoluidid, Carboleucolid sind.

Die Anilocyansäure verbindet sich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung direct mit den verschiedenen Alkoholen zu krystallinischen, leicht schmelzbaren ätherartigen Körpern, welche die Zusammensetzung der Anthranilsäure-Aether haben und damit wahrscheinlich identisch sind.

Methylverbindung: $C_{16}H_9NO_4 = C_2H_3O.C_{14}H_6NO_3$
Aethylverbindung: $C_{18}H_{11}NO_4 = C_4H_5O.C_{14}H_6NO_3$
Amylverbindung: $C_{24}H_{17}NO_4 = C_{10}H_{11}O.C_{14}H_6NO_3$.

Diese Substanzen, welche den Urethanen des Cyansäurehydrats entsprechen, sind bis jetzt in zu geringer Menge erhalten worden, um ihre

Digitized by Google

Identität mit den Anthranilsäure- oder Carbanilidsäure-Aethern durch den Versuch festzustellen.

Auch mit Phenyloxydhydrat verbindet sich die Anilocyansäure zu einer krystallinischen Substanz, welche indessen noch nicht untersucht ist.

Seinem ganzen Verhalten nach schliefst sich dieser Körper dem Cyansäurehydrat, noch mehr aber dem cyansauren Methyloxyd und Aethyloxyd an. Diese verschiedenen Verbindungen lassen sich betrachten als entstanden aus den Bicarbonaten des Ammoniak, Anilin, Methylamin und Aethylamin durch Elimination von 4 Aeq. Wasser. In ihrer Analogie mit den Cyansäure-Aethern, stellt sich die Anilocyansäure als cyansaures Phenyloxyd $C_{12}H_5O.C_2NO$ dar, eine Betrachtungsweise, welche hinlänglich erklärt, weshalb sie sich von dem Cyansäurehydrat in dem einen Punkte unterscheidet, dass sie keine Verbindungen mit den Metalloxyden eingeht. Versuche, die Anilocyansäure nach dem für die Cyansäure-Aether angewendeten Verfahren (Destillation von cyansaurem Kali mit phenyloxydschwefelsaurem Baryt) darzustellen, haben zu keinem Resultat geführt. Eben so wenig kann dieser Körper durch die Einwirkung der Phosphorsäure auf Anthranilsäure oder Salicylamid, welche sich nur durch den Mehrgehalt von 2 Aeq. Wasser davon unterscheiden, erhalten werden.

*H.*

Anilide. Zum besseren Verständniss dieser Verbindungen mag hier kurz an die Erscheinungen erinnert werden, welche bei der Destillation der Ammoniaksalze allein, oder unter dem Einflusse wasserentziehender Agentien beobachtet werden. Die neutralen sowohl als die sauren Salze des Ammoniumoxydes verlieren unter diesen Verhältnissen je nach den Umständen zwei oder vier Aequivalente Wasser. Die neutralen Salze verwandeln sich auf diese Weise in Amide oder Nitrile, die sauren Salze liefern Amidsäuren oder die unter dem Namen Imide bekannten Körper. Für alle diese Classen besitzen wir zahlreiche, scharf charakterisirte Repräsentanten. Für die sehr reiche erste Classe mag das von Dumas entdeckte Oxamid, so wie das Benzamid von Liebig und Wöhler als Prototypen genannt werden; für die zweite Classe haben wir das Cyan (Döbereiner), die Blausäure (Pelouze), das Valeronitril (Schlieper), das Benzonitril (Fehling), das Cumonitril (Field), und verschiedene andere neuerdings von Dumas, Malaguti und Leblanc dargestellte Verbindungen. Mit der dritten Classe wurden wir durch die von Balard entdeckte Oxaminsäure bekannt; zahlreiche andere Glieder sind von Piria (Asparaginsäure, Malamidsäure) und Laurent (Camphoramidsäure) hinzugefügt worden, und es ist namentlich der letztere Chemiker, welchem wir vorzugsweise die Ausbildung der Lehre von den Amidsäuren verdanken. Die vierte Classe endlich, die Imide, sind bis jetzt noch am wenigsten bekannt. Schon vor vielen Jahren lehrte Laurent in dem Benzimid die erste dieser Verbindungen kennen; später stellte er das Camphorimid dar. Auch die Cyansäure, aus doppelt kohlensaurem Ammoniumoxyd entstanden, lässt sich als hierher gehörig betrachten. Noch für keine Säure sind bis jetzt alle vier Classen bekannt — am vollständigsten sind im Augenblicke die Reihen der Oxalsäure und der Benzoesäure vertreten. In ersterer fehlt nur das Oximid und in letzterer die Benzamidsäure [1]). Die Salze des Anilins zeigen bis zu einem gewissen

[1]) Der von Zinin mit diesem Namen bezeichneten, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nitrobenzoesäure erhaltenen Verbindung kommt dieser Name nicht zu.

Digitized by Google

Grade dieselben Erscheinungen, welche bei den Ammoniaksalzen beobachtet worden sind. Man kennt bereits Verbindungen, welche den Amiden, den Amidsäuren und den Imiden entsprechen. Diese Verbindungen sind vorzugsweise von Gerhardt und Laurent, einige von Hofmann untersucht worden. — Verbindungen, welche den Nitrilen correspondiren, sind bis jetzt noch nicht dargestellt worden.

Die Anilide stehen zu den Anilinsalzen in demselben Verhältnisse, wie die Amide zu den Ammoniaksalzen. Sie entstehen meist durch Destillation der Anilinsalze (Oxanilid, Formanilid), bisweilen auch durch die Einwirkung wasserfreier Säuren (Sulfocarbanilid), oder gewisser Chlorverbindungen, welche bei der Berührung mit Wasser in Chlorwasserstoffsäure und Säuren zerfallen (Benzanilid, Cumanilid, Cinnanilid und Anisanilid), auf wasserfreies Anilin. Die Anilide sind in der Regel in Wasser unlöslich, lösen sich aber in Alkohol und sind beinahe alle ohne Zersetzung flüchtig. Alle Anilide regeneriren unter dem Einflusse der Alkalien Anilin, welches überdestillirt, während das entsprechende Alkalisalz in der Retorte zurückbleibt.

Carbanilid (Anilocarbamid). Formel: $C_{13}H_6NO = C_{12}H_6N,CO$, Hofmann. Es entsteht durch die Einwirkung von Phosgengas auf Anilin:

$$\underbrace{2\,C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{COCl}_{\text{Phosgen}} = \underbrace{C_{12}H_6N,CO}_{\text{Carbanilid}} + \underbrace{C_{12}H_7N,HCl}_{\text{Chlorwasserstoffs. Anilin.}}$$

Man gießt Anilin in mit Phosgengas gefüllte Ballons, bis der Geruch des Gases verschwunden ist. Das rohe Product der Einwirkung — während welcher sich das Anilin beträchtlich erhitzt — wird mit heißem Wasser gewaschen, um das chlorwasserstoffsaure Anilin zu trennen, und dann mehrere Male aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Es bildet sich ferner durch die Einwirkung der Wärme auf Carbamid-Carbanilid (s. d.) unter gleichzeitiger Bildung von Cyanursäure und Ammoniakentwickelung. 2 Aeq. der genannten Verbindung enthalten die Elemente von 2 Aeq. Carbanilid und 1 Aeq. Harnstoff, welchen man bei der Destillation in der Form von Ammoniak und Cyanursäure wieder erhält:

$$\underbrace{6\,(NH_2,CO;C_{12}H_6N,CO)}_{\text{Carbamid-Carbanilid}} = \underbrace{6\,(C_{12}H_6N,CO)}_{\text{Carbanilid}} + \underbrace{C_6H_3N_3O_6}_{\text{Cyanursäure.}} + 3\,NH_3.$$

In Folge derselben Zersetzung tritt es als secundäres Product der Einwirkung des Cyansäuregases auf Anilin auf; ferner durch Entschwefelung vom Sulfocarbanilid (s. d.) mit alkoholischer Kalilösung oder Quecksilberoxyd:

$$\underbrace{C_{12}H_6N,CS}_{\text{Sulfocarbanilid}} + HgO = \underbrace{C_{12}H_6N,CO}_{\text{Carbanilid.}} + HgS.$$

Endlich bildet sich das Carbanilid unter Kohlensäureentwickelung bei der Zersetzung der Anilocyansäure (s. d. S. 216) mit Wasser

$$\underbrace{C_{14}H_5NO_2}_{\text{Anilocyansäure}} + HO = \underbrace{C_{12}H_6N,CO}_{\text{Carbanilid}} + CO_2$$

und beim Zusammenbringen der letzteren mit Anilin

$$\underbrace{C_{14}H_5NO_2}_{\text{Anilocyansäure}} + C_{12}H_7N = \underbrace{2\,(C_{12}H_6N,CO)}_{\text{Carbanilid.}}$$

Digitized by Google

Das Carbanilid bildet seideglänzende Nadeln, welche häufig einen Stich ins Violette haben, der indessen durch Behandlung mit Thierkohle entfernt werden kann. Es ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei 205° schmilzt es zu einer klaren Flüssigkeit und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur ohne Zersetzung, unter Entwickelung scharfer, der Benzoesäure ähnlicher Dämpfe.

Durch Kochen mit Kalilauge oder schnelles Schmelzen mit Kalihydrat wird daraus Anilin reproducirt unter Bildung von kohlensaurem Kali. Eine ähnliche Zersetzung, obwohl nur partiell, findet beim raschen Erhitzen von feuchtem Carbanilid statt. — Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Carbanilid beim Erhitzen in Sulfanilidsäure (s. d. S. 234) unter Entwickelung von reiner Kohlensäure:

$$\underbrace{C_{12}H_6N,CO}_{\text{Carbanilid.}} + 2\,(HO.SO_3) = \underbrace{HO.SO_3;C_{12}H_6N,SO_2}_{\text{Sulfanilidsäure.}} + CO_2 + HO.$$

Carbamid-Carbanilid (Carbamid-Anilocarbamid). Formel: $C_{14}H_8N_2O_2 = NH_2,CO;C_{12}H_6N,CO$ (Hofmann).

Es entsteht durch Einwirkung des Cyansäure-Dampfes auf wasserfreies Anilin:

$$\underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{HO.C_2NO}_{\text{Cyansäure}} = \underbrace{C_{14}H_8N_2O_2}_{\text{Carbamid-Carbanilid,}}$$

wobei man darauf zu achten hat, dass der Strom nicht zu rasch sey, weil die während der Reaction frei werdende Wärme den gröfsten Theil des neu gebildeten Products zerstören würde; eben so beim Zusammentreffen von Ammoniak mit Anilocyansäure (s. d. S. 216):

$$\underbrace{C_{14}H_5NO_2}_{\text{Anilocyansäure}} + NH_3 = \underbrace{C_{14}H_8N_2O_2}_{\text{Carbamid-Carbanilid.}}$$

ferner durch Einwirkung von wässerigem Chlorcyan auf Anilin (Nebenproduct bei der Darstellung des Melanilins):

$$\underbrace{2\,(C_{12}H_7N)}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_2NCl}_{\text{Chlorcyan}} + 2\,HO = \underbrace{C_{14}H_8N_2O_2}_{\text{Carbamid-Carbanilid.}} + C_{12}H_7N,HCl.$$

Die Mutterlauge des rohen Melanilins (s. d.), falls man bei seiner Darstellung nicht sehr sorgfältig entwässertes Anilin und vollkommen getrocknetes Chlorcyan angewandt hat, enthält stets eine ziemliche Menge dieses Körpers. Am leichtesten erhält man ihn durch doppelte Zerlegung von schwefelsaurem oder chlorwasserstoffsaurem Anilin mit cyansaurem Kali, wenn man die concentrirten Lösungen der Salze im Wasserbade zur Trockne eindampft, die rückständige Salzmasse zur Entfernung des Chlorkaliums mit kaltem Wasser wäscht, darauf in siedendem Wasser löst und daraus umkrystallisirt.

Die so gereinigte Substanz bildet weifse nadelförmige Krystalle, welche in kaltem Wasser beinahe unlöslich sind, von heifsem in beträchtlicher Menge, so wie auch von Alkohol und Aether gelöst werden.

Sie ist nicht ohne Zersetzung flüchtig, sondern zerlegt sich unter dem Einflusse der Wärme in Ammoniak, Cyanursäure und Carbanilid (s. d S. 218). — Verdünnte Alkalien haben keine Wirkung darauf; beim Sieden mit concentrirten Lösungen oder durch Schmelzen mit Kalihydrat wird Anilin und Ammoniak entwickelt, während kohlensaures Kali im Rückstande bleibt:

Digitized by

$$\underbrace{C_{14}H_8N_2O_2}_{\text{Carbamid-Carbanilid}} + 2\,(KO.HO) = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + NH_3 + 2\,(KO.CO_2).$$

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt sie beim Sieden in Sulfanilidsäure und schwefelsaures Ammoniak, während sich Kohlensäure entwickelt:

$$\underbrace{C_{14}H_8N_2O_2}_{\text{Carbamid-Carbanilid}} + 3\,(HO.SO_3) = \underbrace{HO.SO_3;C_{12}H_6N,SO_2}_{\text{Sulfanilidsäure.}} + NH_4O.SO_3 + CO_2.$$

Das Carbamid-Carbanilid hat die Zusammensetzung eines Anilinharnstoffs; allein es besitzt nicht die Eigenschaften einer solchen Verbindung. Es ist nicht gelungen, dasselbe mit Säuren zu verbinden. Der wahre Anilinharnstoff (s. Carbanilamid) ist überdies von Chancel durch die Einwirkung der Schwefelwasserstoffsäure auf das Nitrobenzamid dargestellt worden.

Carbamid-Nitrocarbanilid (Carbamid, Nitranilo-Carbamid). Formel: $C_{14}H_7N_3O_6 = NH_2,CO;C_{12}\begin{cases}H_5\\NO_4\end{cases}N,CO$ (Hofmann).

Diese Verbindung wird als Nebenproduct bei der Darstellung des Binitromelanilins durch Einwirkung von wasserhaltigem Chlorcyan auf Nitranilin erhalten. Wenn man eine ätherische Lösung von Nitranilin mit ungetrocknetem Cyangas behandelt, und den nach dem Verdunsten des Aethers bleibenden Rückstand in siedendem Wasser löst, so scheidet sie sich beim Erkalten desselben in langen gelben Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisiren ihre Farbe behalten. Sie ist in Alkohol und kochendem Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig löslich.

Carbanilamid (Anilinharnstoff). Formel: $C_{14}H_8N_2O_2$ (Chancel). Dem Carbamid-Carbanilid (s. d.) isomere Verbindung, welche in der Anilinreihe den Harnstoff repräsentirt, und über deren Constitution dieselben Zweifel herrschen, welche hinsichtlich der des Harnstoffs obwalten.

Zur Darstellung des Carbanilamids wird eine siedende wässrige (nicht alkoholische) Lösung von Nitrobenzamid mit Schwefelammonium gemischt und die Flüssigkeit 24 Stunden sich selbst überlassen. Die Lösung wird alsdann von dem reichlichen Schwefelabsatze abfiltrirt und auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand nochmals in Wasser gelöst, setzt beim freiwilligen Verdunsten das Carbanilamid in schönen Krystallen ab, welche durch eine zweite Krystallisation gereinigt werden. Sie enthalten 1 Aeq. Wasser, welches zwischen 100 und 120° weggeht.

Die Bildung des Carbanilamids wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\underbrace{C_{14}H_6N_2O_6}_{\text{Nitrobenzamid}} + 6\,HS = \underbrace{C_{14}H_8N_2O_2}_{\text{Carbanilamid.}} + 4\,HO + 6\,S$$

Die Zersetzung des Carbanilamids mit Kalikalk bietet zwei Phasen; in der ersten entwickelt sich die Hälfte seines Stickstoffgehaltes als Ammoniak, während carbanilidsaures Kali zurückbleibt.

$$\underbrace{C_{14}H_8N_2O_2}_{\text{Carbanilamid}} + KO.HO = \underbrace{KO.C_{14}H_6NO_3}_{\text{carbanilids. Kali.}} + NH_3$$

In der zweiten Phase zerlegt sich das carbanilidsaure Kali in Anilin und kohlensaures Kali.

Digitized by Google

$$\underbrace{KO.C_{14}H_6NO_3}_{\text{carbanilids. Kali}} = KO.HO = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + 2\,(KO.CO_2)$$

Mit concentrirter Schwefelsäure zerlegt sich das Carbanilamid, wie das isomere Carbamid-Carbanilid (s. d. S. 220).

Das Carbanilamid verbindet sich wie der Harnstoff mit Säuren zu wahren Salzen, welche sämmtlich eine saure Reaction besitzen.

Salpetersaures Carbanilamid: $C_{14}H_8N_2O_2, HO.NO_5$. Krystallinische Krusten oder kleine Prismen, welche in Wasser nur spärlich löslich sind.

Salpetersaures Silberoxyd-Carbanilamid: $AgO.NO_5 + C_{14}H_8N_2O_2$. Am Licht sich rasch schwärzende Nadeln, welche man beim Vermischen siedender Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und Anilinharnstoff erhält.

Chlorwasserstoffsaures Carbanilamid: $C_{14}H_8N_2O_2, HCl$. Krystallisirt aus der wässerigen Lösung in strahlig gruppirten Nadeln.

Carbanilamid-Platinchlorid: $C_{14}H_8N_2O_2, HCl + PtCl_2$. Schöne lange orangegelbe Prismen, welche man auf Zusatz von Platinchlorid zu einer mit Salzsäure versetzten siedenden Lösung von Carbanilamid erhält. Die Verbindung krystallisirt beim Erkalten.

Sulfocarbanilid (Anilosulfocarbamid). Formel: $C_{13}H_6NS = C_{12}H_6N, CS$ (Hofmann).

Dieser Körper bildet sich unter verschiedenen Verhältnissen; in gröfster Menge durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Anilin:

$$\underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + CS_2 = \underbrace{C_{12}H_6N, CS}_{\text{Sulfocarbanilid.}} + HS.$$

Eine Mischung von Anilin und Schwefelkohlenstoff entwickelt bald Schwefelwasserstoff, und nach längerer Zeit erscheinen Krystalle von Sulfocarbanilid. Bei gewöhnlicher Temperatur sind jedoch Wochen zur Vollendung der Reaction erforderlich. Man erhält dasselbe aber schnell und in beträchtlicher Menge, wenn man eine Mischung von Anilin, Schwefelkohlenstoff und Alkohol in einer Flasche erwärmt, mit welcher ein umgekehrter Liebig'scher Kühlapparat verbunden ist. Sobald die Entwickelung von Schwefelwasserstoff aufgehört hat, wird der krystallinische Rückstand zur Verjagung eines Ueberschusses von Schwefelkohlenstoff gelinde erwärmt und mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. — Diese Reaction ist der des Ammoniaks auf Schwefelkohlenstoff vollkommen analog. Es bildet sich dabei nämlich neben Schwefelammonium und Kohlensulfid-Ammonium durch Verdoppelung des Sulfocarbamids: $NH_2, CS$ ($NH_3 + CS_2 = NH_2, CS + HS$) Schwefelcyanammonium: $2\,(NH_2, CS) = NH_4.C_2NS_2$, während durch das Zusammentreffen von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff mit dem Schwefelwasserstoff im Entstehungsmomente sich Kohlensulfid-Ammonium erzeugt: $CS_2 + NH_3 + HS = NH_4S.CS_2$.

Auch Melanilin geht beim Behandeln mit alkoholischem Schwefelkohlenstoff in Sulfocarbanilid über, während gleichzeitig Schwefelcyanwasserstoffsäure frei wird:

$$\underbrace{C_{26}H_{13}N}_{\text{Melanilin}} + 2\,CS_2 = 2\,(\underbrace{C_{12}H_6N, CS}_{\text{Sulfocarbanilid}}) + \underbrace{H.C_2NS_2}_{\text{Schwefelcyanwasserstoffsäure.}}$$

Digitized by Google

Das Sulfocarbanilid entsteht ferner durch Destillation von schwefelcyanwasserstoffsaurem Anilin. 2 Aeq. des letzteren enthalten die Elemente von 2 Aeq. Sulfocarbanilid und 1 Aeq. Schwefelcyanammonium:

$$\underbrace{2\,(C_{12}H_7N, H.C_2NS_2)}_{\text{Schwefelcyanwasserstoffs. Anilin}} = \underbrace{2\,(C_{12}H_6N, CS)}_{\text{Sulfocarbanilid}} + \underbrace{NH_4.C_2NS_2}_{\text{Schwefelcyanammonium,}}$$

welches letztere sich während der Destillation wie gewöhnlich in Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und einen nicht krystallinischen mellanartigen Körper zerlegt. Die Zersetzung des schwefelcyanwasserstoffsauren Anilins durch die Wärme correspondirt der Zerlegung des Carbamid-Carbanilid unter denselben Umständen. — Das Sulfocarbanilid bildet sich endlich neben schwefelsaurem Kali und Ammoniak bei der Destillation eines Gemenges von Anilin, Schwefelcyankalium und Schwefelsäure:

$$\underbrace{2\,C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{K.C_2NS_2}_{\text{Schwefelcyankalium}} + 2\,(HO.SO_3) = \underbrace{2\,(C_{12}H_6N, CS)}_{\text{Sulfocarbanilid.}} + KO.SO_3 + NH_4O.SO_3.$$

Es bildet farblose perlmutterglänzende Krystallblättchen, welche unter dem Mikroskope die Gestalt von rhombischen Tafeln zeigen. Das Sulfocarbanilid ist unlöslich in Wasser; es löst sich aber in Alkohol und Aether. Diese Lösungen besitzen einen intensiv bitteren Geschmack.

Das Sulfocarbanilid hat einen eigenthümlichen Geruch, der den Händen lange anhaftet und besonders beim Erwärmen der Substanz hervortritt. Es schmilzt bei 140° zu einer farblosen Flüssigkeit und destillirt bei einer sehr hohen Temperatur über.

Durch Sieden mit einer alkoholischen Kalilösung verwandelt sich das Sulfocarbanilid allmälig in Carbanilid (s. d. S. 218), während Schwefelkalium gebildet wird. Die Entschwefelung erfolgt leichter bei der Behandlung einer alkoholischen Lösung von Sulfocarbanilid mit Quecksilberoxyd. Beim Siedepunkt der Mischung schwärzt sich das Quecksilberoxyd, indem aller Schwefel in Form von Schwefelquecksilber austritt. Chlor-, Brom-, Jod- und Cyanquecksilber sind ohne Einfluss auf alkoholische Sulfocarbanilidlösung. — Schmelzen mit Kalihydrat reproducirt Anilin unter Bildung von Schwefelkalium und kohlensaurem Kali:

$$\underbrace{C_{12}H_6N, CS}_{\text{Sulfocarbanilid}} + HO + 2\,KO = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + KO.CO_2 + KS.$$

Durch Sieden mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich Sulfanilidsäure und Kohlensäure, während sich durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Schwefelwasserstoff Schwefel abscheidet und schweflige Säure entbindet:

$$\underbrace{C_{12}H_6N, CS}_{\text{Sulfocarbanilid}} + 3\,(HO.SO_3) = \underbrace{HO.SO_3; C_{12}H_6N, SO_2}_{\text{Sulfanilidsäure.}} + CO_2 + 2\,HO + S + SO_2.$$

Oxanilid (Aniloxamid). Formel: $C_{14}H_6NO_2 = C_{12}H_6N, C_2O_2$ (Gerhardt; Hofmann).

Es entsteht durch Destillation des oxalsauren Anilins, wobei 2 Aeq. Wasser ausgeschieden werden:

$$\underbrace{C_{12}H_7N, HO.C_2O_3}_{\text{Oxalsaures Anilin}} = \underbrace{C_{12}H_6N, C_2O_2}_{\text{Oxanilid.}} + 2\,HO.$$

Digitized by Google

Es entsteht ferner neben Ammoniak (Anilin, Oxamid und Oxamid-Oxanilid), bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf das Cyananilin (s. d. unter Art. Anilin).

$$\underbrace{Cy, C_{12}H_7N}_{\text{Cyananilin}} + 2\,HO + HCl = \underbrace{C_{12}H_6N, C_2O_2}_{\text{Oxanilid.}} + NH_4Cl.$$

Die Zersetzung des oxalsauren Anilins beginnt schon wenige Grade über 100; es entweicht neben Anilin und Wasser Kohlensäure, welcher gegen Ende der Operation etwas Kohlenoxyd beigemischt ist. Nach dem Aufhören der Gasentwickelung bleibt ein klarer, schwach röthlich gefärbter Rückstand, welcher beim Erkalten zu einem Krystallgemenge von Oxanilid und Formanilid erstarrt. Durch Behandlung mit siedendem Alkohol wird Formanilid entfernt, während das Oxanilid in Blättchen zurückbleibt, welche durch Sublimation bei niedriger Temperatur gereinigt werden können.

Es bildet blass perlmutterglänzende Blättchen, ist unlöslich in kaltem und siedendem Wasser so wie in kaltem Alkohol und Aether. Siedender Alkohol löst eine geringe Menge, siedendes Benzol etwas mehr. Es schmilzt bei 245°, siedet bei 320° und destillirt gröfstentheils unverändert über. Die Dämpfe sind in hohem Grade stechend.

Verdünnte Kalilösung ist ohne Wirkung auf Oxanilid, eine concentrirte wirkt beim Sieden unter allmäliger Rückbildung von Anilin und Oxalsäure. Mit schmelzendem Kali oder Natronkalk erfolgt eine rasche Zersetzung. Verdünnte Schwefelsäure greift das Oxanilid wenig an. Concentrirte löst es in der Kälte ohne Veränderung; es wird durch Wasser wieder gefällt. Siedende concentrirte Schwefelsäure verwandelt es unter Entwickelung gleicher Volumina Kohlensäure und Kohlenoxyd in Sulfanilidsäure.

$$\underbrace{C_{12}H_6N, C_2O_2}_{\text{Oxanilid}} + 2(HO.SO_3) = \underbrace{HO.SO_3; C_{12}H_6N, SO_2}_{\text{Sulfanilidsäure.}} + CO + CO_2 + HO.$$

Salpetersäure greift das Oxanilid unter Entwickelung rother Dämpfe an. Chromsäure in wässeriger Lösung ist selbst beim Sieden ohne Einwirkung. Wenn man eine Mischung von Oxanilid mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so wird die gröfsere Menge des Oxanilids verkohlt und es bilden sich nur wenige Tropfen Anilocyansäure (s. d. unter Art. Anile), welche in die Vorlage übergehen, während sich Carbanilid mit etwas unzersetztem Oxanilid in dem Halse der Retorte sublimirt. Gleichzeitig entwickeln sich Kohlensäure und Kohlenoxyd. Die Anilocyansäure unterscheidet sich von dem Oxanilid nur durch einen Mindergehalt von 1 Aeq. Wasserstoff, welches in einem so complicirten Processe wie der Destillation des Oxanilids in mannigfacher Weise eliminirt werden kann. Es bildet sich unter diesen Umständen kein dem Cyan analoger Körper.

Oxamid-Oxanilid (Oxamid-Aniloxamid). Formel: $C_{16}H_8N_2O_4 = NH_2, C_2O_2; C_{12}H_6N, C_2O_2$ (Hofmann). Bildet sich neben Anilin, Ammoniak (Oxamid und Oxanilid) bei der Einwirkung von Säuren auf Cyananilin (s. d. unter Art. Anilin).

$$2\,(\underbrace{Cy, C_{12}H_7N}_{\text{Cyananilin}}) + 4\,HO + 2\,HCl = \underbrace{NH_2, C_2O_2; C_{12}H_6N, C_2O_2}_{\text{Oxamid-Oxanilid.}} + C_{12}H_7N, HCl + NH_4Cl.$$

Digitized by Google

Eine Auflösung von Cyananilin in Chlorwasserstoffsäure wird auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, die so erhaltene Krystallmasse mit kaltem Wasser gewaschen, so lange noch chlorwasserstoffsaures Anilin und Chlorammonium aufgelöst werden, und der Rückstand mit Wasser ausgekocht, welches alles Oxamid-Oxanilid und eine kleine Menge Oxamid auflöst, während alles Oxanilid und etwas Oxamid zurückbleiben. Die beim Erkalten der Flüssigkeit ausgeschiedenen Krystalle werden getrocknet und in siedendem Alkohol aufgelöst, welcher alles Oxamid zurücklässt. Die alkoholische Lösung setzt die Substanz im Zustande der Reinheit ab.

Sie krystallisirt in weifsen undeutlichen Krystallblättchen, ist beinahe unlöslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Wasser, etwas weniger löslich in Alkohol. Sie sublimirt, ohne zu schmelzen und ohne sich zu zersetzen, in äufserst dünnen und beweglichen Blättchen.

Schwache Kalilauge löst die Verbindung in der Kälte ohne Zersetzung. Zusatz von Säuren schlägt die unveränderte Substanz wieder nieder. Siedendes verdünntes, oder kaltes concentrirtes Kali entwickelt Ammoniak und Anilin unter Rückbildung von Oxalsäure:

$$\underbrace{NH_2, C_2O_2; C_{12}H_6N, C_2O_2}_{\text{Oxamid-Oxanilid.}} + 2\,(KO.HO) = NH_3 + \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + 2\,(KO.C_2O_3).$$

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt diesen Körper in Sufanilidsäure und schwefelsaures Ammoniak, während gleiche Volumina Kohlensäure und Kohlenoxyd entweichen:

$$\underbrace{NH_2, C_2O_2; C_{12}H_6N, C_2O_2}_{\text{Oxamid-Oxanilid}} + 3\,(HO.SO_3) = \underbrace{HO.SO_3; C_{12}H_6N, SO_2}_{\text{Sulfanilidsäure.}} + NH_4O.SO_3 + 2\,CO_2 + 2\,CO.$$

Oxaluranilid (Aniloxuramid, Oxanilid-Oxurid). Formel: $C_{18}H_9N_3O_6 = C_{12}H_6N, C_2O_2; C_2H_3N_2O_2, C_2O_2$ (Gerhardt u. Laurent).

Dieser Körper entsteht durch die Einwirkung des wasserfreien Anilins auf Parabansäure. Wenn man die Oxalursäure als eine harnstoffgepaarte Oxaminsäure [$HO.C_2O_3; NH_2(C_2HNO_2), C_2O_2$] ansieht, so lässt sich die Parabansäure als harnstoffgepaartes Oximid [$NH(C_2HNO_2)\,2\,C_2O_2$] betrachten. Durch die Einwirkung des wasserfreien Anilins auf diesen Körper bildet sich auf der einen Seite Oxanilid, auf der andern harnstoffgepaartes Oxamid (Oxurid), welche sich im Entstehungsmomente vereinigen:

$$\underbrace{C_6H_2N_2O_6}_{\text{Parabansäure}} + \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} = \underbrace{C_{18}H_9N_3O_6}_{\text{Oxaluranilid.}}.$$

Man erhitzt zu diesem Zwecke trockene Parabansäure mit wasserfreiem Anilin, wobei das Gemenge zu einer krystallischen Masse gesteht, ohne dass sich Wasser entwickelt. Durch Kochen mit Alkohol wird freies Anilin oder freie Parabansäure entfernt, während die reine Substanz zurückbleibt. Man erhält denselben Körper durch Zusatz von Anilin zu einer siedenden Parabansäurelösung. Nach einigen Stunden scheidet er sich in krystallinischen Flocken aus.

Es ist ein geruch- und geschmackloser krystallinischer Körper, unlöslich in siedendem Wasser und fast unlöslich in siedendem Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt es und zerlegt sich bei höherer Temperatur unter

Digitized by Google

Ausstofsung scharfer Dämpfe, denen Blausäure beigemischt ist. Durch gelindes Erhitzen mit Kalihydrat wird es in Anilin und Ammoniak zerlegt, während oxalsaures und kohlensaures Kali zurückbleiben:

$$\underbrace{C_{12}H_6N, C_2O_2; C_2H_3N_2O_2, C_2O_2}_{\text{Oxaluranilid}} + 4(KO.HO) = C_{12}H_7N + 2NH_3 + 2(KO.C_2O_3) + 2(KO.CO_2)\ (?)$$

Durch Einwirkung von siedender concentrirter Schwefelsäure verwandelt sich das Oxaluranilid unter Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd in ein Gemenge von Sulfanilidsäure und schwefelsaures Ammoniak:

$$\underbrace{C_{12}H_6N, C_2O_2; C_2H_3N_2O_2, C_2O_2}_{\text{Oxaluranilid}} + 4(HO.SO_3) + 2HO = 4CO_2 + 2CO + \underbrace{HO.SO_3; C_{12}H_6N, SO_2}_{\text{Sulfanilidsäure.}} + 2(NH_4O.SO_3).$$

Formanilid (Aniloformamid). Formel: $C_{14}H_7NO_2 = C_{12}H_6N, C_2HO_2$ (Gerhardt).

Wird durch trockene Destillation des oxalsauren Anilins neben Oxanilid, Anilin, Wasser und Kohlensäure gebildet:

$$\underbrace{2(C_{12}H_7N, HO, C_2O_3)}_{\text{Oxalsaures Anilin}} = \underbrace{C_{12}H_6N, C_2HO_2}_{\text{Formanilid}} + \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + 2HO + 2CO_2.$$

Die alkoholische Lösung von Formanilid, welche man durch Auskochen des rohen Destillationsproductes des oxalsauren Anilins erhält, (s. Oxanilid S. 223) wird zur Trockne destillirt und der Rückstand im Wasser aufgenommen, wobei eine rothe Materie zurückbleibt. Die wässerige Lösung setzt beim freiwilligen Verdunsten rechtwinkliche Prismen von Formanilid ab.

Das Formanilid löst sich leicht in Wasser, namentlich in warmem, leichter noch in Alkohol. Auch von Aether wird es gelöst. Diese Lösungen sind schwach bitter, ohne Reaction. Trockenes Formanilid schmilzt bei 46°, bleibt aber alsdann bei niedererer Temperatur längere Zeit flüssig und wird erst bei Berührung mit einem starren Körper wieder fest. Es ist mit dem Benzamid isomer.

Durch Kochen mit Kali wird das Formanilid unter Wasseraufnahme zerlegt in Anilin und ameisensaures Kali. — Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es unter Entwickelung von Kohlenoxyd in Sulfanilidsäure:

$$\underbrace{C_{12}H_6N, C_2HO_2}_{\text{Formanilid}} + 2(HO.SO_3) = \underbrace{HO.SO_3, C_{12}H_6N, SO_2}_{\text{Sulfanilidsäure.}} + 2HO + 2CO.$$

Benzanilid (Anilobenzamid). Formel: $C_{26}N_{11}NO_2 = C_{12}H_6N, C_{14}H_5O_2$ (Gerhardt).

Es entsteht durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf wasserfreies Anilin:

$$\underbrace{2C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_{14}H_5O_2Cl}_{\text{Benzoylchlorid}} = \underbrace{C_{12}H_6N, C_{14}H_5O_2}_{\text{Benzanilid}} + \underbrace{C_{14}H_7N, HCl.}_{\text{Chlorwasserstoffsaures Anilin.}}$$

Benzoylchlorid wird tropfenweise mit Anilin zusammengebracht. Die Mischung färbt sich unter schwacher Wärmeentwickelung röthlich



Digitized by

und erstarrt zu einer krystallinischen Masse, welche man mit Wasser auskocht, um das chlorwasserstoffsaure Anilin zu entfernen. Der Rückstand wird zur Abscheidung etwaiger Benzoesäure mit schwach alkalischem Wasser behandelt und alsdann mit siedendem Alkohol mehrmals umkrystallisirt und falls er nicht farblos wurde, der Destillation unterworfen.

Es bildet weifse, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Krystallblättchen. Sie schmelzen und destilliren bei höherer Temperatur über. Durch Schmelzen mit Kali geht es unter Wasseraufnahme in Anilin über, welches sich entwickelt, und benzoesaures Kali, welches zurückbleibt. Wasserfreie Phosphorsäure verkohlt diesen Körper; es wurde keine dem Benzonitril correspondirende Anilinverbindung erhalten.

Cumanilid (Anilocuminamid.) Formel: $C_{32}H_{17}NO_2 = C_{12}H_6N$, $C_{20}H_{11}O_2$. (Cahours).

Es wird, analog dem Benzanilid, durch Einwirkung von wasserfreiem Anilin auf Cumylchlorid erhalten und bildet lange seideglänzende Nadeln vom Ansehen der Benzoesäure, welche sich in Alkohol lösen, im Wasser unlöslich sind.

Cinnanilid (Anilocinnamid.) Formel: $C_{30}H_{13}NO_2 = C_{12}H_6N$, $C_{18}H_7O_2$. (Cahours.)

Entsteht, wie das vorhergehende, durch Behandlung von Cinnamylchlorid mit wasserfreiem Anilin; es krystallisirt in feinen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol löslichen Nadeln, welche unverändert destillirbar sind. — Siedende Kalilauge übt wenig Einfluss darauf; schmelzendes Kalihydrat verwandelt es unter Freiwerden von Anilin in zimmtsaures Kali.

Anisanilid (Anilanisamid). Formel: $C_{28}H_{13}NO_4 = C_{12}H_6N$, $C_{16}H_7O_4$ (Cahours).

Seine Bildungsweise aus Anisylchlorid und wasserfreiem Anilin entspricht der des Benzanilids. Es schiefst in feinen Nadeln an, ist unlöslich in Wasser, in Alkohol löslich, und unverändert sublimirbar.

Succinanilid (Anilosuccinamid.) Formel: $C_{16}H_8NO_2 = C_{12}H_6N$, $C_4H_2O_2$ (Gerhardt u. Laurent).

Entsteht durch Erhitzen von bernsteinsaurem Anilin, wobei zwei Aequivalente Wasser austreten. Wird gepulverte Bernsteinsäure mit Anilin bis zum Schmelzen erwärmt, so scheidet sich Wasser aus, welches mit dem Ueberschuss von Anilin entweicht. Nachdem das Gemisch etwa 8 — 10 Minuten lang erhitzt worden ist, erstarrt es beim Erkalten vollständig zu in Kugeln gruppirten Nadeln. Diese Krystallmasse ist ein Gemenge von Succinanilid und Succinanil (s. d. S. 214). Siedendes Wasser löst den letzteren Körper auf, während der erstere in graulichen Schuppen zurückbleibt. Man reinigt durch Krystallisation aus Alkohol.

Es bildet kleine Nadeln, welche unter dem Miskroskope wie Haarbüschel erscheinen, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzpunkt 220°. — Unter dem Einflusse schmelzenden Kalihydrats verwandelt es sich wieder in Anilin und Bernsteinsäure.

Suberanilid (Anilosuberamid). Formel: $C_{20}H_{12}NO_2 = C_{12}H_6N$, $C_8H_6O_2$ (Gerhardt u. Laurent).

Entsteht durch Erhitzen von korksaurem Anilin, wobei zwei Aequivalente Wasser austreten. Man hält ein Gemenge von gleichen Volumen

Digitized by Google

Anilin und Korksäure etwa 10 Minuten lang bei einer dem Schmelzen nahen Temperatur und löst den Rückstand, ein Gemenge von Suberanilid und Suberanilidsäure (s. d. S. 233), in siedendem Alkohol. Beim Erkalten krystallisirt das Suberanilid aus. Die Mutterlauge, welche die Suberanilidsäure enthält, liefert auf Zusatz von Wasser noch eine weitere Menge Suberanilid.

Es stellt Krystallschuppen dar, welche unter dem Mikroskope als unvollkommen ausgebildete rechtwinkliche Tafeln erscheinen; sie sind wenig löslich in kaltem Alkohol und ganz unlöslich in Wasser. In siedendem Alkohol und Aether lösen sie sich leicht. Das Suberanilid schmilzt bei 183° und krystallisirt beim Erkalten. Bei höherer Temperatur destillirt es in Form eines Oeles unter Rücklassung von nur wenig Kohle. Schmelzendes Kalihydrat verwandelt es wieder in Korksäure und Anilin.

Chlorcyananilid (Anilochlorcyanamid). Formel: $C_{30}H_{12}N_5Cl = 2(C_{12}H_6N, Cy) + CyCl$ (Laurent).

Das Cyananilid im isolirten Zustande ist nicht bekannt. In Verbindung mit einem Aequivalente Anilin existirt es in dem Melanilin, welches durch die Einwirkung gasförmigen Chlorcyans auf das Anilin gebildet wird. Durch Zusammentreffen von Anilin mit festem Chlorcyan erzeugt sich ein Product, welches den Namen Chlorcyananilid erhalten hat. Ueber seine Natur herrschen Zweifel. Der Formel nach lässt es sich als eine Verbindung von 1 Aeq. Chlorcyan mit 2 Aeq. Cyananilid betrachten, welche aber nur wenige Wahrscheinlichkeit hat.

Zu seiner Darstellung wird pulverisirtes Chlorcyan langsam in eine Mischung von Anilin, lauem Wasser und Alkohol (um das Anilin in Auflösung zu halten) eingetragen; das Chlorcyananilid schlägt sich augenblicklich in Gestalt einer weifsen Masse nieder, welche man nur mit Wasser und Alkohol zu waschen braucht.

$$\underbrace{4\,C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_6N_3Cl_3}_{\text{festes Chlorcyan}} = \underbrace{C_{30}H_{12}N_5Cl}_{\text{Chlorcyananilid}} + \underbrace{2\,(C_{12}H_7N, HCl)}_{\text{Chlorwasserstoffs. Anilin.}}$$

Die Einwirkung des Anilins auf Chlorcyan ist der des Ammoniaks vollkommen analog.

Das Chlorcyananilid bildet kleine längliche Blättchen, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt es und erstarrt krystallinisch. Es kann nicht unverändert destillirt werden. Wird das Chlorcyananilid über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so verliert es nach und nach seine Flüssigkeit; es entwickeln sich Blasen von Chlorwasserstoffsäure, und der Rückstand gleicht dem getrockneten Eiweifs. Aus dem Gewichtsverlust (11,8 Proc.) welchen das Chlorcyananilid durch Erhitzen erleidet, berechnet Laurent für den Rückstand die Formel: $C_{30}H_{11}N_5$.

$$\underbrace{C_{30}H_{12}N_5Cl}_{\text{Chlorcyananilid}} = \underbrace{C_{30}H_{11}N_5}_{\text{Rückstand.}} + HCl$$

Dieser Rückstand lässt sich als eine Verbindung von 1 Aeq. Anilin mit 1 Aeq. Anilomellan betrachten:

$$C_{30}H_{11}N_5 = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}}, \underbrace{C_{18}H_4N_4}_{\text{Anilomellan.}}$$

Diese Versuche bedürfen indessen der Bestätigung. — Das Chlorcyananilid löst sich langsam in siedender Kalilauge. Salpetersäure fällt aus dieser Lösung einen flockigen weifsen Niederschlag, welcher in Ammoniak



Digitized by Google

unlöslich ist, sich aber in heifser verdünnter Salpetersäure löst. Aus dieser Lösung scheidet sich der neue Körper beim Erkalten wieder in Gestalt eines gelatinösen Niederschlages ab, welche Substanz Laurent für $C_{30}H_{13}N_5O_2$ hält. Die Einwirkung würde alsdann dem Verhalten des Chlorcyanamids gleichen:

$$\underbrace{C_{30}H_{12}N_5Cl}_{\text{Chlorcyananilid}} + KO.HO = \underbrace{C_{30}H_{13}N_5O_2}_{\text{Gelatinöse Substanz.}} + KCl.$$

Die gelatinöse Substanz liefse sich als eine Art Anilo-Ammelin betrachten. Indessen hat die Analyse zwei Procente Kohlenstoff zu wenig geliefert, so dass weitere Untersuchungen nöthig sind.

Fluosilicanilid (Anilo-Fluosilicamid). Formel: $C_{48}H_{33}N_4O_6Si_4F_{11}$ — (Laurent und Delbos).

Durch Einwirkung von Fluorsiliciumgas auf wasserfreies Anilin verwandelt sich dieses in eine feste, gelblich weifse Masse, welche sublimirbar ist. 5 Aeq. Anilin absorbiren hierbei 4 Aeq. Fluorsiliciumgas. Das Product wird mit Aether gewaschen, darauf mit Alkohol ausgekocht, gepresst, getrocknet und bei einer gelinden Temperatur in einer Röhre sublimirt. Durch die obige Behandlung mit Alkohol wird Wasser assimilirt und neben Fluosilicanilid fluorwasserstoffsaures Anilin gebildet:

$$5\,\underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + 4\,SiF_3 + 6\,HO = \underbrace{C_{48}H_{33}N_4O_6Si_4F_{11}}_{\text{Fluosilicanilid}} + \underbrace{C_{12}H_7N,HF}_{\text{fluorwasserstoffs. Anilin.}}$$

Das Fluosilicanilid ist in siedendem Alkohol nur wenig löslich und schlägt sich daraus beim Erkalten in kleinen glänzenden Blättchen nieder. Wasser zerlegt die Verbindung unter Bildung von Fluorwasserstoffsäure, fluorwassersoffsaurem Anilin und Ausscheidung von Kieselerde. *H.*

Anilidsäuren — Anilamidsäuren. — Die Anilidsäuren stehen zu dem Anilin in demselben Verhältnisse, wie die Amidsäuren zu dem Ammoniak. Sie entstehen meist durch Einwirkung eines Ueberschusses von Säure auf Anilin, wobei sich Wasser ausscheidet. Ein saures Anilinsalz verliert bei seinem Uebergange in Anilidsäure 2 Aeq. Wasser. Sie bilden sich ferner bei der Behandlung der Anile (s. d.) mit wässerigem Ammoniak, wobei letztere 2 Aeq. Wasser aufnehmen, indem das Ammoniaksalz der Anilidsäure entsteht (Succinanilidsäure, Phtalanilidsäure). Die Anilidsäuren sind meist im Wasser löslich, aber doch nicht hinreichend, um die Bildung eines Niederschlages zu verhindern, wenn man Lösungen ihrer Salze mit einer Mineralsäure versetzt. Durch die Einwirkung der Wärme werden die Anilidsäuren zersetzt; es bilden sich entweder Anile, indem 2 Aeq. Wasser austreten (Succinanilidsäure), oder es entsteht Anilin und wasserfreie Säure (Carbanilidsäure, Camphoranilidsäure). Kalilauge greift die Anilidsäuren selten an; durch Schmelzen mit Kalihydrat wird Anilin in Freiheit gesetzt, während sich das Kalisalz der Säure bildet. In den nachstehenden Formeln der Anilidsäuren ist der leichteren Uebersicht wegen 1 Aeq. Anilid ($C_{12}H_6N$) nach Analogie des Amids: ($Ad = NH_2$) durch And bezeichnet.

## Carbanilidsäure.

Syn: Anilocarbamidsäure. Formel: $C_{14}H_7NO_4 = HO.CO_2$; $C_{12}H_6N,CO = HO.C\left\{\begin{matrix}O\\And\end{matrix}\right.CO_2$.

Digitized by Google

Diese Säure ist bis jetzt noch nicht aus dem Anilin selbst dargestellt worden, allein man hat bei der Untersuchung verschiedener Körpergruppen drei verschiedene Säuren von der Zusammensetzung der Carbanilidsäure erhalten, welche sämmtlich mit dem Anilin in engster Beziehung stehen. Es sind dies die Anthranilsäure Fritzsche's, die Benzamidsäure Zinin's und die Carbanilidsäure Chancel's. Eine vergleichende Untersuchung dieser drei Säuren fehlt bis jetzt noch, allein es kann kaum bezweifelt werden, dass sie identisch sind, weshalb ihre Betrachtung hier zusammengefafst werden soll.

Die Anthranilsäure entsteht beim Sieden von Indigoblau mit concentrirter Kalilauge (Fritzsche). Die Bildung kann durch Zusatz von Braunstein beschleunigt werden (Liebig). — Gepulverter Indigo wird mit Kalilauge im Sieden erhalten, die Lösung wiederholt verdünnt, und noch ehe alles Indigo verschwunden ist, mit Braunstein in kleinen Portionen versetzt, bis ein Theil der Masse, in Wasser gelöst und sich selbst überlassen, kein Blau mehr absetzt. Die fest gewordene Mischung wird in heifsem Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, von dem entstandenen graubraunen Niederschlage abfiltrirt und nach dem Abstumpfen der Säure zur Trockne eingedampft. Dieser Masse entzieht kaltes Wasser oder Weingeist anthranilsaures Kali, aus welchem die Säure mittelst Essigsäure ausgeschieden wird. Um sie zu reinigen, wird sie an Kalk gebunden und das krystallisirte Kalksalz in heifser Lösung mit Essigsäure zersetzt.

Die Umwandlung des Indigos in Anthranilsäure erfolgt unter Wasser- und Sauerstoffaufnahme, während Kohlensäure ausgeschieden wird.

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigo}} + 2\,HO + O_4 = \underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Anthranilsäure.}} + 2\,CO_2.$$

Zur Darstellung der Benzamidsäure wird eine alkoholische Lösung von Nitrobenzoesäure (s. d. unter Benzoesäure, Supplement) mit Schwefelammonium so lange gekocht, als noch eine Ausscheidung von Schwefel erfolgt, die Flüssigkeit alsdann von dem überschüssigen Schwefelammonium durch Sieden, von dem Schwefel durch Filtriren getrennt und mit Essigsäure vermischt, worauf die Säure als Brei gefällt wird, den man zwischen Fliefspapier presst, auf einem porösen Steine trocknet und nach dem Entfärben mit Thierkohle umkrystallisirt (Zinin).

$$\underbrace{C_{14}H_5N_2O_8}_{\text{Nitrobenzoesäure}} + 6\,HS = \underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Benzamidsäure.}} + 4\,HO + 6\,S$$

Die Carbanilidsäure ist von Chancel aus dem Carbanilamid (s. d. S. 220) erhalten worden. Diese Substanz wird mit Kalilauge zum Sieden erhitzt, so lange sich noch Ammoniak entwickelt. Nach dem Uebersättigen mit Essigsäure setzt sich die Carbanilidsäure bei dem Erkalten in gelben Krystallen ab, welche man durch mehrfache Krystallisation reinigt.

Obgleich wir die drei genannten Säuren für identisch nehmen, so wollen wir doch im Folgenden die verschiedenen Namen beibehalten, um in jedem Falle den Ursprung der Säure anzudeuten, welche Gegenstand der Beobachtung war.

Die Anthranilsäure krystallisirt in halbe Zoll langen, gelblichen, regelmäfsigen, durch zwei Flächen zugespitzten Blättchen von grofsem Glanz, welche in kaltem Wasser wenig, reichlich in siedendem Wasser löslich sind. Auch Alkohol und Aether nehmen sie in grofser Menge auf.

Digitized by Google

Die Lösung besitzt einen süfslichen Geschmack. Die Anthranilsäure schmilzt bei 135° und sublimirt in der Benzoesäure ähnlichen Blättern. Rasch erhitzt (am besten mit dem doppelten Volumen gestofsenen Glases) spaltet sie sich in Kohlensäure und Anilin.

$$\underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Anthranilsäure}} = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + 2\,CO_2$$

Die Benzamidsäure hat genau die Eigenschaften der Anthranilsäure, nur giebt Zinin noch an, dass sie beim Erhitzen unter Ausstofsung nach Benzoesäure riechender Dämpfe und unter Zurücklassung von viel Kohle theilweise sublimire. Gewöhnliche Salpetersäure greift sie nicht an. Rauchende Salpetersäure verwandelt sie in eine pomeranzengelbe Substanz, die nicht untersucht ist. Chlor zerlegt die Benzamidsäure unter Bildung einer braunschwarzen harzigen Materie, [unreines Gemenge von Trichloranilin (s. Anilin) und Chlorophenissäure?] welche sich in Weingeist mit violettrother Farbe löst. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Benzamidsäure farblos auf (Sulfanilidsäure?). Nach dem Verdünnen mit Wasser giebt die neutralisirte Flüssigkeit mit Kupferoxydsalzen einen malachitblauen Niederschlag.

Die Carbanilidsäure verwandelt sich bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in Sulfanilidsäure.

Die anthranilsauren Alkalien sind krystallisirbare, sowohl in Wasser als auch in Weingeist lösliche Salze, welche mit Zink- Blei- und Kupferlösungen krystallinische Niederschläge erzeugen.

Das Kalksalz krystallisirt in klaren Rhomboedern, welche, wenn sie gefärbt sind, durch Blutkohle farblos erhalten werden können.

Anthranilsaures Silberoxyd: $AgO.C_{14}H_6NO_3$ (Fritzsche; Liebig). Weifse Krystallblättchen, welche man durch Vermischen einer siedenden Lösung von anthranilsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd erhält.

Das benzamidsaure Silberoxyd ist von Zinin, das carbanilidsaure von Chancel untersucht worden. Beide haben dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung, wie das anthranilsaure Salz.

Die einzige Abweichung, welche sich in der Beschreibung der drei Säuren findet, ist die Angabe Zinin's hinsichtlich der Einwirkung der Wärme auf seine Säure, wobei keine oder nur Spuren von Anilin erhalten wurden. Allein wenn man bedenkt, dass unter dem Einfluss reducirender Agentien das Nitrobenzol in Anilin, das Nitrobenzamid in Carbanilamid übergeht, so lässt sich kaum annehmen, dass sich die Nitrobenzoesäure unter denselben Bedingungen in eine andere Säure als Carbanilidsäure verwandelt.

Eine Sulfocarbanilidsäure ist bis jetzt noch nicht bekannt.

## Oxanilidsäure.

Syn: Oxanilsäure, Aniloxamidsäure. Formel: $C_{16}H_7NO_6 = HO.C_2O_3;C_{12}H_6N,C_2O_2 = HO.C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\And\end{matrix}\right.C_2O_3$.

Diese Säure entsteht aus saurem oxalsauren Anilin durch Austreten von 2 Aeq. Wasser:

$$\underbrace{C_{12}H_7N,HO.C_2O_3}_{\text{Saures oxalsaures Anilin}} + HO.C_2O_3 = \underbrace{HO.C_2O_3;C_{12}H_6N,C_2O_2}_{\text{Oxanilidsäure.}} + 2HO.$$

Digitized by Google

Wird Anilin mit einem grofsen Ueberschuss von Oxalsäure 20 Minuten lang stark erhitzt, und der Rückstand darauf mit Wasser ausgekocht, so bleibt Oxanilid zurück, und die Auflösung enthält saures oxanilidsaures Anilin, Oxanilidsäure und die überschüssige Oxalsäure, so wie Spuren von Formanilid. Beim Erkalten setzt sich eine in der Regel braun gefärbte Krystallisation von oxanilidsaurem Anilin ab. Dieses Salz wird durch Kochen mit Barytwasser in unlöslichen oxanilidsauren Baryt verwandelt, welchen man mit Wasser wäscht und dann mit einer äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die filtrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten Schuppen von Oxanilidsäure ab. Man kann sich das zur Darstellung der Säure nöthige Barytsalz auch durch Auflösen der rohen Krystalle in Ammoniak und Fällen mit Chlorbaryum verschaffen. Will man statt dessen Chlorcalcium anwenden, so muss man nach Zusatz desselben zum Sieden erhitzen, filtriren — wenn nöthig — und krystallisiren lassen. Die Abscheidung des Kalkes aus dem Oxanilidsäuresalz mittelst Schwefelsäure muss bei Gegenwart von Weingeist stattfinden. — Die Säure, welche neben Oxalsäure in der Mutterlauge aufgelöst bleibt, kann gleichfalls durch Uebersättigen mit Ammoniak und Fällung mit Chlorcalcium erhalten werden. Durch Filtriren der siedenden Lösungen erhält man alle Oxanilidsäure in Auflösung, während alle Oxalsäure als Kalksalz zurückbleibt.

Die Oxanilidsäure bildet dünne Krystallschuppen, ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich; auch von Alkohol wird sie gelöst. Ihre Lösungen reagiren stark sauer, und vertragen Kochen ohne Zersetzung. Durch Kochen mit Kalilauge und selbst mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure wird sie in Oxalsäure und Anilin zerlegt. — Beim Erhitzen der trockenen Säure liefert sie Wasser und ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd, während Oxanilid zurückbleibt:

$$\underbrace{HO.C_2O_3;C_{12}H_6N,C_2O_2}_{\text{Oxanilidsäure}} = \underbrace{C_{12}H_6N.C_2O_2}_{\text{Oxanilid.}} + HO + CO + CO_2.$$

Die oxanilidsauren Salze sind sämmtlich in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich. Sie sind mit den isatinsauren Salzen isomer, aber farblos, während letztere eine gelbe Farbe besitzen.

Oxanilidsaures Ammoniumoxyd, neutrales: $NH_4O.C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\And\end{matrix}\right.C_2O_3$ entsteht durch Auflösen der freien Säure in heifser Ammoniakflüssigkeit, und krystallisirt beim Erkalten in schönen, der Säure sehr ähnlichen Schuppen. Es ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, von den siedenden Flüssigkeiten wird es leicht gelöst. — Das saure Salz: $NH_4O.C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\And\end{matrix}\right.C_2O_3 + HO.C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\And\end{matrix}\right.C_2O_3$ wird durch Fällung der neutralen Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure erhalten und bildet, nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, in kaltem Wasser schwer lösliche Schüppchen.

Beide Salze fangen bei 190° an sich zu zersetzen. Es entwickelt sich dabei Ammoniak, alsdann ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure nebst ein wenig Anilin, während Oxanilid zurückbleibt.

Oxanilidsaures Anilin, saures: $C_{12}H_7N,HO.C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\And\end{matrix}\right.C_2O_3 + HO.C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\And\end{matrix}\right.C_2O_3$. Kann durch häufiges Umkrystallisiren der brau-

Digitized by Google

nen Krystalle erhalten werden, welche sich bei der Auflösung des rohen Products der Einwirkung von Oxalsäure auf Anilin in siedendem Wasser absetzen. Es behält selbst nach vielfachem Umkrystallisiren einen Stich ins Braune bei, und bildet verwirrte, fast verfilzte Nadeln ohne Glanz, ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem leicht löslich. — Beim Erhitzen giebt es Anilin und die Zersetzungsproducte der Oxanilidsäure. Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zu der Lösung dieses Salzes scheidet keine Oxanilidsäure ab.

Oxanilidsaurer Baryt: $BaO.C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\And\end{matrix}\right.C_2O_3$, fällt beim Vermischen einer Lösung von oxanilidsaurem Ammoniak mit Chlorbaryum als weifser Niederschlag zu Boden, der sich in vielem siedenden Wasser löst. Während des Erkaltens scheidet es sich in schillernden Krystallschuppen ab, welche unter dem Mikroskop als Rhomboeder erscheinen.

Oxanilidsaurer Kalk: $CaO.C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\And\end{matrix}\right.C_2O_3$, durch Fällung einer concentrirten Auflösung von oxanilidsaurem Ammoniak mit Chlorcalcium erhalten, bildet einen weifsen, schwer löslichen Niederschlag, welcher beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in strahlenförmig gruppirten Nadeln anschiefst.

Oxanilidsaures Silberoxyd: $AgO.C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\And\end{matrix}\right.C_2O_3$, erhält man durch Fällen von oxanilidsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd; bildet nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser krystallinische Tafeln.

Eine Oxaluranilidsäure ist nicht bekannt, eben so wenig Verbindungen, welche zu dem Formanilid, Benzanilid, Cumanilid, Cinnanilid und Anisanilid in dem Verhältnisse von Anilidsäuren stehen.

## Succinanilidsäure.

Syn: Succinanilsäure, Anilosuccinamidsäure. Formel: $C_{20}H_{11}NO_6 = HO.C_4H_2O_3;C_{12}H_6N,C_4H_2O_2 = HO.C_4H_2\left\{\begin{matrix}O_2\\And\end{matrix}\right.C_4H_2O_3$.

Wird Succinanil mit verdünntem Ammoniak und Alkohol bis zur Entfernung des letzteren im Sieden erhalten, so nimmt dasselbe 2 Aeq. Wasser auf, und bildet succinanilidsaures Ammoniak. Die siedende Lösung des Salzes mit verdünnter Salpetersäure versetzt, liefert beim Erkalten Succinanilidsäure in glänzenden Blättchen, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Sie ist in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem dagegen, wie auch in Alkohol und Aether, leicht löslich. Sie röthet Lackmus, schmilzt bei 157° und gesteht beim Erkalten zu einer strahligen Masse. — Beim stärkeren Erhitzen verwandelt sie sich unter Ausscheidung von 2 Aeq. Wasser in Succinanil, welches sublimirt. Durch Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sich Anilin, während bernsteinsaures Kali zurückbleibt.

Die succinanilidsauren Salze sind wenig untersucht. Das Ammoniaksalz ist ziemlich leicht in Wasser löslich, und schiefst in verwirrten Krystallen an; die Lösung desselben wird nicht von Chlorcalcium, von Chlorbaryum kaum gefällt. — Das Kupferoxydsalz bildet einen hellblauen, das Silbersalz einen weifsen, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

Digitized by Google

## Suberanilidsäure.

Syn. Suberanilsäure, Anilosuberamidsäure. Formel: $C_{28}H_{19}NO_6 = HO.C_8H_6O_3; C_{12}H_6N, C_8H_6O_2 = HO.C_8H_6\left\{\begin{matrix}O_2\\And\end{matrix}\right.C_8H_6O_3$.

Sie entsteht durch Einwirkung der Wärme auf saures korksaures Anilin, wobei 2 Aeq. Wasser austreten. Die alkoholische Lösung, aus welcher durch Wasser das Suberanilid (s. d. S. 227) ausgefällt worden ist, wird zur Verjagung des Alkohols verdampft; dabei scheidet sich ein bräunliches Oel ab, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Man löst darauf die Krystalle in siedendem Ammoniak, wobei noch etwas Suberanilid zurückbleibt und fällt die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure.

Die Suberanilidsäure bildet in diesem Zustande krystallinische Blättchen ohne bestimmte Form, ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser, reagirt sauer. Aether löst sie auf, und setzt sie beim freiwilligen Verdampfen als kleine Prismen ab, welche unter dem Mikroskope die Form von Lanzenspitzen zeigen. Sie schmilzt bei 128° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

Bei der trockenen Destillation liefert die Suberanilidsäure eine ölartige, beim Erkalten festwerdende Substanz, während eine beträchtliche Menge Kohle in der Retorte zurückbleibt. Durch Behandlung des krystallinischen Destillats mit wenig Aether wird Anilin entfernt, und es bleibt ein weifses Pulver, welches sich in kochendem Alkohol und Aether in beträchtlicher Menge löst, und daraus krystallinisch absetzt. Die Krystalle, welche in Ammoniak und Kali unlöslich sind, geben beim Erhitzen mit Kalihydrat Anilin, und sind demnach wahrscheinlich Suberanil. — Beim Schmelzen mit Kalihydrat verwandelt sich die Suberanilidsäure in korksaures Kali, während Anilin entweicht.

Die suberanilidsauren Salze sind nur wenig untersucht. Das Ammoniaksalz krystallisirt in kleinen, in Wasser leicht löslichen Körnern. Das Barytsalz bildet einen weifsen, in Wasser löslichen Niederschlag, und daraus in wolligen Flocken krystallisirend; das Bleisalz einen weifsen, im Wasser unlöslichen, das Kalksalz einen weifsen in heifsem Wasser löslichen Niederschlag; das Kupferoxydsalz ist eine hellblaue, das Silbersalz eine weifse, im Wasser unlösliche Verbindung, die sich im Lichte violett färbt.

## Phtalanilidsäure.

Syn. Phtalanilsäure, Anilophtalamidsäure. Formel: $C_{28}H_{11}NO_6 = HO.C_8H_2O_3; C_{12}H_6N, C_8H_2O_2 = HO.C_8H_2\left\{\begin{matrix}O_2\\And\end{matrix}\right.C_8H_2O_3$.

Wird Phtalanil (s. d. S. 215) unter Zusatz von etwas Alkohol und Ammoniak gekocht, so geht es unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Phtalanilidsäure über:

$$\underbrace{C_{28}H_9NO_4}_{\text{Phtalanil}} + 2HO = \underbrace{C_{28}H_{11}NO_6}_{\text{Phtalanilidsäure,}}$$

welche als Ammoniaksalz gelöst bleibt. Die noch siedende Lösung wird mit Salpetersäure versetzt, worauf die Phtalanilidsäure beim Erkalten krystallisirt.

Sie bildet unregelmäfsige Blätter, ist in Alkohol und Aether leicht, in heifsem Wasser ziemlich löslich, wird von kaltem Wasser nur wenig

Digitized by Google

gelöst. Ihre Lösung reagirt sauer. Sie schmilzt bei 192°, zerfällt dabei aber leicht in Phtalanil und Wasser. — Mit Kalihydrat zusammengeschmolzen giebt sie Anilin und hinterlässt phtalsaures Kali.

Ihre Verbindungen sind kaum gekannt. Das Silbersalz und Bleisalz werden durch Fällung des Ammoniaksalzes als weifse Niederschläge erhalten. Chlorcalcium und Chlorbaryum erzeugen keine Niederschläge.

## Camphoranilidsäure.

Syn. Camphoranilsäure, Anilocamphoramidsäure. Formel: $C_{32}H_{21}NO_6 = HO.C_{10}H_7O_3; C_{12}H_6N, C_{10}H_7N_2 =$ $HO.C_{10}H_7\left\{\begin{matrix}O_2\\And\end{matrix}\right.C_{10}H_7O_3$. — Gerhardt und Laurent.

Entsteht durch Einwirkung der Wärme auf saures camphorsaures Anilin, wobei 2 Aeq. Wasser austreten, oder durch Behandlung des Camphoranils mit Ammoniak unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser. Erhält man ein Gemenge von wasserfreier Camphorsäure und Anilin einige Zeit im Schmelzen, so bilden sich gleichzeitig Camphoranil und Camphoranilidsäure. Letztere wird durch Behandlung mit Ammoniak gelöst, welches ersteres zurücklässt; durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure zu der Lösung des Ammoniaksalzes fällt sie als flockiger Niederschlag zu Boden, welcher beim Waschen mit siedendem Wasser zu einem weichen Harze schmilzt, das nur bei fortgesetztem Kochen eine krystallinische Structur annimmt. Wenn man dasselbe in sehr verdünntem, siedendem Alkohol löst, so scheidet sich die Säure beim Erkalten in weifsen Krystallnadeln ab. Aus starkem Alkohol, so wie aus Aether, worin sie ebenfalls löslich ist, scheidet sie sich harzartig aus. — Beim Erhitzen zerlegt sie sich in Anilin und wasserfreie Camphorsäure. — Durch Zusammenschmelzen mit Kalihydrat bildet sich ebenfalls Anilin und camphorsaures Kali.

Das camphoranilidsaure Ammoniak ist sowohl im krystallinischen, wie im harzartigen Zustande bekannt. Durch Fällung desselben mit salpetersaurem Silberoxyd schlägt sich das Silbersalz als weifse in Wasser wenig lösliche Verbindung nieder. Das Kalk- und Barytsalz sind im Wasser löslich, wenigstens wird camphoranilidsaures Ammoniak weder durch Chlorcalcium noch durch Chlorbaryum gefällt.

## Sulfanilidsäure.

Syn. Sulfanilsäure, Anilosulfamidsäure, Anilaminschwefelsäure. Formel: $C_{12}H_7NS_2O_6 = HO.SO_3; C_{12}H_6N, SO_2 =$ $HO.S\left\{\begin{matrix}O_2\\And\end{matrix}\right.SO_3$. — Gerhardt, Hofmann.

Sie entsteht durch Behandlung des Cyananilins und der Anilide mit heifser Schwefelsäure (s. Cyananilin unter Anilin, und Carbanilid, Sulfocarbanilid, Oxanilid, Oxaluranilid, Formanilid unter Anilide). Der Rückstand der Destillation des oxalsauren Anilins (ein Gemenge von Oxanilid und Formanilid) wird mit concentrirter Schwefelsäure zu einem Brei angerührt, und alsdann gelinde erhitzt, so lange sich noch Gase (Kohlensäure und Kohlenoxyd) entwickeln. Der Rückstand, in einer flachen Schale der feuchten Luft ausgesetzt, verwandelt sich bald in einen Krystallbrei, welcher mit kaltem Wasser gewaschen, und aus

Digitized by Google

siedendem umkrystallisirt wird. — Die Säure bildet sich ebenfalls durch Einwirkung der Wärme auf schwefelsaures Anilin, wobei Wasser und Anilin entweicht:

$$\underbrace{2(C_{12}H_7N, HO.SO_3)}_{\text{schwefels. Anilin}} = \underbrace{HO.SO_3; C_{12}H_6N, SO_2}_{\text{Sulfanilidsäure}} + \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + 2\,HO;$$

doch ist diese Darstellung wenig vortheilhaft, weil die unteren Schichten sich leicht schwärzen, ehe die oberen angegriffen werden.

Die Sulfanilidsäure bildet glänzende rhombische Tafeln, welche grofs und wohl ausgebildet erhalten werden können, wenn man mit beträchtlichen Mengen arbeitet. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, noch weniger in Alkohol; siedendes Wasser löst sie leicht. Diese Lösung reagirt stark sauer und treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen aus; dieselbe wird von wässeriger Chromsäure braunroth gefärbt. Chlorwasser bewirkt eine carmoisinrothe Färbung, welche allmälig in Braunroth übergeht. — Beim Erhitzen entwickelt die Sulfanilidsäure zuerst etwas Wasser, alsdann verkohlt sie, ohne vorher zu schmelzen, unter Entwickelung von schwefliger Säure und schwefligsaurem Anilin, welches als Oel übergeht, und beim Erkalten strahlenförmig erstarrt. Mit Kalihydrat zusammengeschmolzen entwickelt sie Anilin unter Bildung von schwefelsaurem Kali. — Eine selbst verdünnte Lösung der Säure giebt auf Zusatz von Brom einen weifsen käsigen Niederschlag, der in Kali unlöslich ist. — Salpetersäure greift sie in der Kälte nicht an; beim Erhitzen löst sie dieselbe unter stürmischer Entwickelung von salpetriger Säure zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche beim Stehen eine harzartige Masse absetzt.

Sulfanilidsaures Ammoniumoxyd: $NH_4O.S\left\{\begin{matrix}O_2\\And\end{matrix}\right.SO_3$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten einer ammoniakalischen Sulfanilidsäurelösung in dünnen glänzenden vierseitigen Tafeln.

Sulfanilidsaurer Baryt, durch Auflösen von kohlensaurem Baryt in Sulfanilidsäure erhalten, schiefst in vierseitigen Prismen an.

Sulfanilidsaures Kupferoxyd: $CuO.S\left\{\begin{matrix}O_2\\And\end{matrix}\right.SO_3 + 2\,aq.$, kann durch Auflösen von Kupferoxydhydrat in der wässerigen Säure dargestellt werden, und krystallisirt beim Verdampfen in kurzen glänzenden Prismen von dunkelgrüner, beinahe schwarzer Farbe. Das Krystallwasser geht erst bei einer 100° übersteigenden Temperatur weg, wobei das Salz eine gelbe Farbe annimmt.

Sulfanilidsaures Natron: $NaO.S\left\{\begin{matrix}O_2\\And\end{matrix}\right.SO_3$, durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Natron erhalten, krystallisirt in achteckigen Tafeln von beträchtlicher Gröfse. Es ist löslich in Wasser und Alkohol (aus letzterem in prismatischen Krystallen anschiefsend), unlöslich in Aether.

Sulfanilidsaures Silberoxyd entsteht durch Behandlung von kohlensaurem Silberoxyd mit Sulfanilidsäure, wobei sich ein Theil des Silbersalzes reducirt. Es bildet glänzende Blättchen. *H.*

Digitized by Google

**Anilin**[1]) — Krystallin (Unverdorben); Kyanol (Runge); Benzidam (Zinin). Organische Salzbase.

Formel: $C_{12}H_7N$.

Zusammensetzung:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 12 Aeq. | Kohlenstoff | 900,0 | 77,41 |
| 7 „ | Wasserstoff | 87,5 | 7,52 |
| 1 „ | Stickstoff | 175,0 | 15,07 |
| 1 Aeq. | Anilin | 1162,5 | 100,0. |

In Gasform:

| | | |
|---|---|---|
| 3 Vol. | Kohlenstoffgas | 2,4876 |
| $3\frac{1}{2}$ „ | Wasserstoffgas | 0,2418 |
| $\frac{1}{2}$ „ | Stickstoffgas | 0,4860 |
| 1 Vol. | Anilingas | 3,2154. |

Das Anilin wurde zuerst von Unverdorben unter den Destillationsproducten des Indigos aufgefunden und unter dem Namen Krystallin beschrieben. Später erkannte Runge das Vorhandenseyn einer öligen Base in dem Steinkohlentheeröl, welche er Kyanol nannte. Der Name Anilin wurde von Fritzsche dem basischen Oele gegeben, welches er bei der Einwirkung des Kalihydrats auf Indigo und bei der trockenen Destillation der Anthranilsäure erhielt. Eine sehr merkwürdige Bildungsweise dieses Körpers durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Nitrobenzol wurde von Zinin entdeckt, welcher die auf diesem Wege entstehende Base Benzidam nannte. Die Identität aller dieser Substanzen wurde von Hofmann durch Versuche dargethan. Anilin bildet sich ferner bei der Einwirkung des Wasserstoffs in *statu nascenti* auf Nitrobenzol; und neben Azobenzol und Oxalsäure, wenn Nitrobenzol mit alkoholischer Kalilösung destillirt wird (Muspratt und Hofmann). Es entsteht auch bei der trockenen Destillation des Azoxybenzols (Zinin), bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Isatin (Hofmann), wenn Nitrotoluol über glühenden Kalk geleitet wird (Muspratt und Hofmann), bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phenol, bei hoher Temperatur und unter vermehrtem Druck (Laurent und Hofmann). Die als Zersetzungsproduct des Piperins aufgefundene Base, welche (Rochleder u. Werthheim) anfänglich für Anilin hielten, ist durch eine genauere

---

[1]) Literatur: Unverdorben, Annalen der Physik Bd. VIII, S. 397. — Runge, daselbst Bd. XXVI, S. 65 u. 513. — Fritzsche, Annalen der Chemie. Bd. XXXIX, S. 76. Bullet. scient. de St. Petersburg 1843. T. 1, pag. 30 u. 103. — Liebig, Annal. der Chem. Bd. XXXIX, S. 91. — Erdmann, Journ. für prakt. Chem. Bd. XX, S. 457. — Zinin, Bulletin scient. de St. Petersburg. T. X, Nr. 18. — Hofmann, Annal. der Chem. Bd. XLVII, S. 37. Bd. LII, S. 56. Bd. LIII, S. 1 u. 57. Bd. LVII, S. 265. Bd. LXVI, S. 129. Bd. LXVII, S. 61 u. 129. Bd. LXX, S. 129. Quarterly Journal of the Chem. Soc. Vol. II, p. 300. Unveröffentlichte Untersuchungen. — Hofmann u. Muspratt, Annal. der Chemie. Bd. LIII, S. 221. Bd. LIV, S. 27. Bd. LVII, S. 200. — Gerhardt, Journ. de Pharm. 3 Ser. T. IX, pag. 405. T. X, pag. 5. — Laurent, Annal. de Chim. et de Phys. 3 Ser. T. XXII, pag. 97. — Gerhardt u. Laurent, Annal. de Chim. et de Phys. 3 Ser. T. XXIV, pag. 163. — Nicholson, Annal. der Chemie. Bd. LIX, S. 213. — Barral, Compt. Rend. T. XXIV, pag. 818. — Raewski, Compt. Rend. T. XXVI, Nr. 15. — Cahours, Annal. de Chim. et de Phys. 3 Ser. T. XXIII, pag. 327. — Rochleder u. Werthheim, Annal. der Chem. Bd. LIV, S. 254. — Werthheim, Annal. der Chem. Bd. LXX, S. 58. — Chancel, Compt. Rend. T. XXVIII, pag. 293 u. 422.

Digitized by Google

Untersuchung des letzteren als Picolin erkannt worden, welches mit dem Anilin gleiche Zusammensetzung hat.

Die Mehrzahl der Bildungsweisen des Anilins läfst sich in Formeln verfolgen:

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigo}} + 6\,HO + 4\,KO = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + 4\,(KO.CO_2) + H_4$$

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin}} + 4\,(KO.HO) = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + 4\,(KO.CO_2) + H_2.$$

$$\underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Anthranilsäure,}} = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + 2\,CO_2.$$

Nitrotoluol

$$\underbrace{C_{12}H_5NO_4}_{\text{Nitrobenzol}} + 6\,HS = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + 4\,HO + 6\,S.$$

$$\underbrace{2\,(C_{12}H_5NO_4)}_{\text{Nitrobenzol}} + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}} + 2\,KO = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_{12}H_5N}_{\text{Azobenzol.}} + 2\,(KO.C_2O_3) + 4\,HO.$$

$$\underbrace{C_{12}H_6O_2}_{\text{Phenol}} + NH_3 = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + 2\,HO.$$

Aus dem Steinkohlentheer lässt sich das Anilin mit Vortheil nur gewinnen, wenn man grofse Massen (1000—2000 Pfd.) zur Disposition hat, da die meisten Sorten weniger als 1 Proc. enthalten. Das Theeröl wird in Ballons mit concentrirter Salzsäure geschüttelt, die salzsaure Schicht mit dem Heber unter dem Oele weggenommen, durch grobes Papier filtrirt und in einer kupfernen Blase mit einem Ueberschuss von Kalkhydrat destillirt. Das auf diese Weise erhaltene Destillat ist ein Gemenge von Ammoniak, von Picolin, Anilin und Leucolin, in welchem, je nachdem man ein flüchtigeres oder weniger flüchtiges Oel behandelt hat, die beiden ersten oder die beiden letzten vorherrschen. Wenn ein Steinkohlentheeröl behandelt worden ist, welches im Wasser untersinkt (das sogenannte schwere Oel der Fabriken), so erhält man fast nur Anilin und Leucolin. Um hieraus das Anilin darzustellen, löst man das Gemenge von Neuem in Chlorwasserstoffsäure, wobei sich auch eine kleine Menge indifferenten Oeles ausscheidet, und zerlegt die concentrirte Lösung durch Kalihydrat. Das auf die Oberfläche steigende Oel wird mit der Pipette abgenommen und von Neuem destillirt, indem man die Vorlage wechselt, sobald das Destillat mit unterchlorigsaurem Kalk keine blaue Färbung mehr hervorbringt. Das in der ersten Vorlage gesammelte Oel besteht gröfstentheils aus Anilin; es enthält aber auch Ammoniak, Picolin und Leucolin. Um das Anilin vollkommen rein zu erhalten, löst man das Gemenge in einer heifsen alkoholischen Lösung von Oxalsäure. Beim Erkalten scheiden sich Nadeln von oxalsaurem Anilin aus, während Picolin- und Leucolinsalz in Auflösung bleiben. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus concentrirtem Alkohol (Abscheidung der letzten Spur von Ammoniak) ist das oxalsaure Anilin vollkommen rein. Man hat das Salz jetzt nur noch durch ein Alkali zu zersetzen, die abgeschiedene Base durch geschmolzenes Kalihydrat zu entwässern und einer letzten Destillation zu unterwerfen.

Aus Indigo erhält man das Anilin, indem man die fein pulverisirte Substanz so lange in eine siedende concentrirte Kalilösung einträgt, als

Digitized by Google

sie sich darin mit gelber Farbe löst. Die Lösung wird eingedampft und über freiem Feuer destillirt. Die Operation wird mit Vortheil in einer eisernen Retorte vorgenommen [1]). Die Ausbeute verringert sich, wenn man mehr als 1 bis 2 Pfund Indigo auf einmal verarbeitet. Ein Pfund guten käuflichen Indigos erfordert wenigstens 3 Pfund rohen Kalihydrats. Das Gelingen der Darstellung hängt vorzugsweise von der Länge der Zeit ab, welche der Indigo mit der concentrirten Kalilauge im Sieden erhalten wird. Wenn man mit 2 Pfund Indigo arbeitet, so lasse man die Mischung 2 bis 3 Tage lang kochen, unter steter Erneuerung des verdampften Wassers. Nach Verlauf dieser Zeit löst sich die Masse mit rein gelber Farbe in Wasser auf; man dampft nunmehr ein, bis dieselbe ruhig fliefst und destillirt nach Aufsetzen des Helmes aus einer Sandkapelle, die allmälig zum Glühen erhitzt werden kann. Aus dem unmittelbaren Destillate, welches viel Ammoniak und je nach der Reinheit des Indigo mehr oder weniger nicht basisches Oel enthält, wird das Anilin durch Umwandlung in oxalsaures Salz u. s. w. (s. oben) im Zustande der Reinheit gewonnen. In den besten Operationen liefert ein Pfund käuflichen Indigos nicht mehr als 3 bis $3^1/_2$ Unzen reines Anilin.

Zur Darstellung des Anilins aus Nitrobenzol wird eine Auflösung desselben in Alkohol mit Ammoniak und alsdann mit Schwefelwasserstoffsäure gesättigt. Nach 24 Stunden ist der Schwefelwasserstoff zersetzt, indem sich Schwefel ausgeschieden hat. Man wiederholt die Operation, so lange sich noch Schwefel absetzt. Der Process wird aufserordentlich beschleunigt, wenn man die Flüssigkeit nach dem Sättigen in einer Retorte zum Sieden erhitzt. Auf die eine wie auf die andere Art ist es schwer, alles Nitrobenzol in Anilin umzuwandeln. Sobald die Schwefelwasserstoffsäure nicht mehr zerlegt wird, versetzt man die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure, destillirt den Alkohol ab und scheidet aus dem rückständigen salzsauren Salze die Base durch Kalihydrat. Trennung von Ammoniak wird durch Umwandlung in oxalsaures Salz und Destillation bewirkt.

Das Anilin ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von ölartiger Beschaffenheit, schwachem, nicht unangenehmem, weinartigem Geruch und aromatisch brennendem Geschmack. Bei $-20^0$ verliert sie nichts von ihrer Leichtflüssigkeit; erst in einer Kältemischung von Aether und fester Kohlensäure wird sie fest. Sie verdampft bei allen Temperaturen und siedet bei $182^0$ (Hofmann). Ihr Dampf brennt mit leuchtender, rufsender Flamme.

Das specif. Gewicht des Anilins ist 1,020 bei $16^0$ (Hofmann), 1,028 (Fritzsche). Die Dampfdichte ist 3,210 (Barral); sein Brechungsexponent 1,577 (Hofmann); es ist Nichtleiter der Elektricität.

Das Anilin löst sich in jedem Verhältniss in Aether, Alkohol, Methyloxydhydrat, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen. Von Wasser wird es in geringer Menge aufgenommen, sowie es seinerseits wieder etwas Wasser auflöst. Die wässerige Lösung hat eine aufserordentlich schwach alkalische Reaction, welche nur durch die empfindlichsten Papiere erkannt werden kann. Das Anilin löst Schwefel

---

[1]) In England kommen im Handel gusseiserne Papin'sche Töpfe von jeder Grösse vor, mit dampfdicht aufgeschliffenem Deckel, welcher durch Keile festgepresst wird. Wenn man das Sicherheitsventil aus dem Deckel ausbricht und in die Oeffnung eine gebogene eiserne Gasröhre einschraubt, so hat man den besten und wohlfeilsten Apparat für die Darstellung des Anilins, so wie für zahlreiche ähnliche Operationen.

Digitized by Google

reichlich, auch Phosphor, Camphor und Colophon. Arsenik wird nicht aufgelöst, eben so wenig Copal oder Kautschuck. Es coagulirt Eiweifs.

Das Anilin scheint nicht absolut giftig, aber von schädlicher Wirkung auf den thierischen Organismus zu seyn. Ein halbes Gramm mit der dreifachen Menge Wassers, einem Kaninchen in den Schlund gespritzt, erregte heftige klonische Krämpfe, von denen sich das Thier nach Verlauf von 24 Stunden noch nicht wieder erholt hatte. Im Harn eines Hundes, welcher Anilin erhalten hatte, liefs es sich nicht nachweisen. In das Auge gestrichen bewirkt das Anilin keine Erweiterung der Pupille, wie dies bei mehreren anderen Basen beobachtet worden ist.

Das Anilin zeigt mehrere charakteristische Reactionen. Die kleinste Spur dieses Körpers ertheilt einer Auflösung von unterchlorigsaurem Kalk (überhaupt unterchlorigsauren Salzen) eine tief purpurviolette Färbung, welche allmälig in schmutziges Roth übergeht (Runge). Dieselben Erscheinungen, nur noch vorübergehender, zeigen die Anilinsalze. Durch Alkalien wird diese violette Farbe nicht verändert, auf Zusatz von Säuren geht sie alsbald in Roth über.

Eine wässerige Lösung von Chromsäure bringt sowohl in Anilin selbst, als in den Lösungen seiner Salze einen Niederschlag hervor, der je nach der Concentration der Flüssigkeit eine grüne, blaue oder schwarze Farbe hat (Fritzsche).

Die Auflösungen der Anilinsalze ertheilen Fichtenholz und Hollundermark eine intensiv gelbe Färbung (Runge), eine Eigenschaft, welche indessen auch verschiedene andere Basen, Coniin, Sinnamin, Leucolin und Naphtalidin, obwohl schwächer, besitzen.

Die wässerige Lösung des Anilins scheidet aus den Salzen des Eisenoxyduls, des Eisenoxyds, des Zinkoxyds und der Thonerde die Basen aus. Mit Platinchlorid und Palladiumchlorid entstehen gelbe Doppelverbindungen, mit Goldchlorid eine rothbraune; Quecksilberchlorid, Antimonchlorid und Zinnchlorid fällen weifse Doppelsalze.

Eine Galläpfelinfusion schlägt braungelbe Flocken nieder, welche sich in Alkohol und heifsem Wasser lösen.

Verwandlungen des Anilins. Durch Einwirkung von Chlor wird das Anilin augenblicklich unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure zerlegt; es bildet sich hierbei eine schwarze theerartige Masse, welche bei der Destillation mit Wasser eine geringe Ausbeute an Trichloranilin und Chlorophenissäure (Chlorindoptensäure) (s. d.) liefert. Das Trichloranilin entsteht durch einfache Substitution, die Chlorophenissäure unter Mitwirkung von 2 Aeq. Wasser, während Ammoniak austritt:

$$C_{12}H_7N + 2\,HO + 6\,Cl = C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}O_2 + NH_4Cl + 2\,HCl.$$

Brom veranlasst die Bildung eines einfachen Substitutionsproductes des Tribromanilins (Bromaniloid). Eine Mischung von Anilin und Jod erstarrt nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse, welche vorzugsweise aus jodwasserstoffsaurem Anilin besteht. Bei einem Ueberschusse von Jod bildet sich neben einem braunen jodhaltigen Zersetzungsproducte jodwasserstoffsaures Jodanilin.

Unter dem Einflusse des Cyans verwandelt sich das Anilin in eine neue Base, das Cyananilin, welche als eine Verbindung von 1 Aeq. Anilin und 1 Aeq. Cyan betrachtet werden kann.

Die Einwirkung des Chlors, des Broms, des Jods und des Cyans auf Anilin bietet ein bemerkenswerthes Beispiel für die abnehmenden

Digitized by Google

Verwandtschaften dieser Körper zu dem Wasserstoff. Unter dem Einflusse des Chlors wird die moleculare Anordnung des Anilins in so heftiger Weise erschüttert, dass nur eine kleine Menge neutrales Trichloranilin gebildet wird, während sich der gröfsere Theil in Chlorophenissäure verwandelt, eine Säure, welche dem Anilintypus nur noch indirect angehört. Auch das Brom wirkt noch mit grofser Energie auf das Anilin, allein die Einwirkung gestaltet sich als ein einfacher Substitutionsprocess, obwohl nicht weniger als 3 Aequivalente Wasserstoff vertreten werden, indem das Anilin seiner ganzen Masse nach in neutrales Tribromanilin verwandelt wird. Mit Jod entsteht gleichfalls ein Substitutionsproduct, allein wir finden nur ein Wasserstoffaequivalent vertreten und in dem Jodanilin sind die basischen Eigenschaften des ursprünglichen Anilinatomes erhalten. Das Cyan endlich ist nicht mehr fähig, sich dem Wasserstoff zu substituiren. Es erfolgt eine directe Verbindung desselben mit dem Anilin, dessen basischer Charakter in dem Cyananilin nur wenig vermindert erscheint.

Behandelt man Anilin mit einer Mischung von Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali, so erfolgt eine sehr lebhafte Reaction und es bildet sich eine rothe harzige Materie, welche neben dem Harze vorzugsweise Chlorophenissäure und Chloranil enthält. Zur Trennung kocht man mit Alkohol aus, welcher das Chloranil ungelöst lässt; wird die Lösung der Destillation unterworfen, so liefert sie, nachdem der Alkohol übergegangen ist, ein Destillat von Chlorophenissäure, während harzartige Bestandtheile zurückbleiben.

Die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Anilin veranlasst die Bildung von Sulfanilidsäure (s. d. S. 234). Rauchende Salpetersäure greift das Anilin lebhaft an. Beim Vermischen in der Kälte entsteht eine tiefblaue Flüssigkeit, welche aber beim gelindesten Erwärmen in Gelb übergeht, indem eine heftige von aufserordentlichen Wärmeentwickelung begleitete Reaction eintritt. Das Endproduct der Einwirkung ist Pikrinsalpetersäure. Nitranilin ist noch nicht durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf Anilin dargestellt worden.

Unter dem Einflusse des Phosgengases verwandelt sich das Anilin in ein Gemenge von chlorwasserstoffsaurem Salz und Carbanilid (s. Anilide). — Mit Cyansäurehydrat behandelt, entsteht je nach den Umständen Carbanilid-Carbamid (s. Anilide) oder reines Carbanilid neben Cyanursäure. Schwefelkohlenstoff erzeugt unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff Sulfocarbanilid (s. Anilide). Dasselbe Sulfocarbanilid erzeugt sich, wenn man Anilin, Schwefelsäure und Schwefelcyankalium der Destillation unterwirft. — Chlorbenzoyl verwandelt das Anilin in ein Gemenge von chlorwasserstoffsaurem Anilin und Benzanilid (s. Anilide). In derselben Weise entstehen durch Behandlung mit Chlorcumyl, Chlorcinnamyl und Chloranisyl Cumanilid, Cinnanilid und Anisanilid (s. Anilide). — Fluorsiliciumgas verwandelt das Anilin in ein Gemenge von fluorwasserstoffsaurem Salz und Fluosilicanilid. — Durch die Einwirkung von festem Chlorcyan bildet sich Chlorocyananilid (s. Anilide). — Gasförmiges Chlorcyan veranlasst, je nachdem es trocken oder in Gegenwart von Wasser mit Anilin zusammentrifft, die Erzeugung von Melanilin oder von Carbanilid-Carbamid neben Melanilin.

Die Bromüre und Jodüre der Alkoholradikale zeigen ein bemerkenswerthes Verhalten zu dem Anilin. Durch die Einwirkung dieser Ver-

Digitized by Google

bindungen verliert das Anilin, unter bei den Abkömmlingen des Anilins näher anzugebenden Bedingungen 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff, welche durch eine entsprechende Anzahl Aequivalente des Alkoholradikals vertreten werden. Es entsteht eine Reihe von Körpern, in denen der ursprüngliche Charakter des Anilins erhalten ist. Je nachdem man Methyl-, Aethyl- oder Amylverbindungen einwirken lässt, entstehen Methylanilin und Bimethylanilin, Aethylanilin und Biaethylanilin und endlich Amylanilin und Biamylanilin. Auch Basen mit zwei verschiedenen Alkoholradikalen sind bereits dargestellt worden, z. B. Methylaethylanilin und Aethylamylanilin (s. d. Verbindungen unter Anilin-Abkömmlinge).

Senföl und Anilin bilden eine prachtvolle, noch nicht genauer studirte organische Base, deren Zusammensetzung dem Thiosinnamin entspricht.

Hinsichtlich einer zahlreichen Reihe von Verbindungen, welche aus den Anilinsalzen durch Elimination von Wasser entstehen, verweisen wir auf die Artikel Anile, Anilide und Anilidsäuren, wo diese Körper im Einzelnen betrachtet sind. Wir geben hier nur noch eine Tabelle, in welcher die aus dem Anilin abgeleiteten Producte der Uebersicht halber mit den entsprechenden Ammoniakverbindungen zusammengestellt sind. Man sieht, dass die den Amiden und Amidsäuren correspondirenden Classen bis jetzt in der Anilinreihe am stärksten vertreten sind, während wir diese Base noch nicht in der Gruppe der Nitrile repräsentirt finden. (Siehe die beistehende Tabelle.)

Ueber die chemische Constitution des Anilins sind die Ansichten getheilt. Während einige Chemiker (Berzelius) geneigt sind, fertig gebildetes Ammoniak in dieser Base anzunehmen, wird sie von anderen (Liebig) als eine eigenthümliche Amidverbindung angesehen. Nach den neuesten Untersuchungen scheint sich indessen die Waagschale zu Gunsten der letztern Anschauungsweise zu senken. Diese Untersuchungen haben uns mit einer Reihe von Thatsachen bekannt gemacht, welche sich nur, wenn man das Anilin als Amidbase betrachtet, befriedigend erklären lassen.

Die Bildung der Anilide, der Anilidsäuren und Anile (Anilimide) schienen der Berzelius'schen Ansicht neue Stützen zu liefern, indem sie weitere Belege für die vielfach hervorgehobene Analogie des Ammoniaks und Anilins darboten. Bei genauerer Betrachtung indessen steht die Erzeugung dieser verschiedenen Verbindungen mit beiden Anilinformeln $(C_{12}H_4)\overset{\cdot\cdot}{N}H_3$ und $C_{12}H_5,\overset{\cdot\cdot}{N}H_2$ gleich gut im Einklange.

Allein die erste Formel giebt uns nicht den geringsten Aufschluss, weshalb sich aus dem Anilin keine den Nitrilen entsprechende Verbindnng hat darstellen lassen, während die letztere Formel die Möglichkeit der Existenz von Anilonitrilen gänzlich ausschliefst. Man begreift nicht, weshalb oxalsaures oder benzoesaures Anilin, vorausgesetzt, dass Ammoniak in demselben praeexistirt, nicht eben so gut 4 Aeq. Wasser verlieren können, wie wir sie aus dem oxalsauren und benzoesauren Ammoniak, beim Uebergang in Cyan (Oxalonitril) und Benzonitril, austreten sehen. Betrachtet man aber das Anilin als eine Amidverbindung, so erhellt auf den ersten Blick, dass man aus seinen Salzen keine 4 Aeq. Wasser eliminiren kann, ohne den Wasserstoff des Radikals anzugreifen, mithin die Existenz des complexen Atomes aufzuheben. Oxalsaures und benzoesaures Anilin werden in der That unter dem Einflusse der wasserfreien Phosphorsäure völlig zerstört.



Digitized by Google

Ein weiterer Grund für die Annahme, dass das Anilin eine Amidverbindung, oder vielleicht besser ausgedrückt, ein Ammoniak ist, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. eines organischen Radikals (Phenyl, $C_{12}H_5$) vertreten ist, ergiebt sich aus dem Verhalten dieses Körpers zu den Bromüren und Jodüren der Alkoholradikale. Während das Ammoniak unter dem Einflusse dieser Verbindungen 1, 2 oder 3 Aeq. seines Wasserstoffs ausscheiden und durch eine entsprechende Anzahl von Radikaläquivalenten vertreten lässt, indem 3 neue flüchtige Basen entstehen, hat der Versuch gezeigt, dass man aus dem Anilin unter denselben Verhältnissen nur 2 Aeq. Wasserstoff eliminiren kann, während sich nur 2 Reihen von flüchtigen Basen bilden (s. Abkömmlinge des Anilins). Dieses Verhalten scheint die Annahme von einer Praeexistenz des Ammoniaks in dem Anilin gleichfalls vollkommen auszuschliefsen (Vergl. Art. Basen, organische).

Anilinsalze. Das Anilin ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher seine Salze krystallisiren. Bei Zusammenbringung desselben mit den meisten Säuren entsteht sofort ein Krystallbrei, welcher nur in siedendem Wasser oder Alkohol aufgelöst zu werden braucht. Beim Erkalten erhält man in der Regel wohlausgebildete Krystalle, welche, frisch bereitet, fast alle weifs sind, an der Luft aber, besonders im feuchten Zustande, schnell eine rosenrothe Farbe annehmen. Die Verbindungen des Anilins mit Säuren tragen den Charakter wahrer Salze. Sie sind der doppelten Zersetzung fähig; ihre Bildung ist von Wärmeentwickelung begleitet.

Chlorwasserstoffsaures Anilin: $C_{12}H_7N, HCl$. Feine Nadeln von stechendem Geschmack, welche man durch Auflösen von Anilin in concentrirter Chlorwasserstoffsäure und einmaliges oder zweimaliges Umkrystallisiren im Zustande der Reinheit erhält Sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol und lassen sich unverändert sublimiren. Das chlorwasserstoffsaure Anilin bildet mit Platinchlorid ein dem Ammoniumplatinchlorid correspondirendes Doppelsalz:

Anilin-Platinchlorid: $C_{12}H_7N, HCl + PtCl_2$. Eine Mischung der Lösungen von salzsaurem Anilin und Platinchlorid gesteht nach wenigen Augenblicken zu einem Krystallbrei von orangegelber Farbe. Waren die Lösungen verdünnt oder erwärmt, so erhält man das Platinsalz in schönen gelben Nadeln. Es ist ziemlich löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in absolutem Aether. Die Unlöslichkeit des Anilinplatinchlorids in Aether ermöglicht die Bestimmung des Stickstoffs in Anilinverbindungen durch Verbrennung mit Natronkalk. Es entwickelt sich hierbei ein Gemenge von Ammoniak und Anilin, welches bei der Behandlung mit Platinchlorid ein entsprechendes Gemenge des Platinsalzes liefert. Es wird mit Aether — dem zur Erhöhung der Lösungsfähigkeit für das überschüssige Platinchlorid ein paar Tropfen absoluten Alkohols zugesetzt sind — gewaschen und darauf geglüht. Aus dem rückständigen Platin lässt sich dann leicht der Stickstoffgehalt berechnen, da in dem Anilin- und dem Ammoniaksalze Stickstoff- und Platin-Aequivalente in demselben Verhältnisse vorhanden sind.

Bromwasserstoffsaures Anilin: $C_{12}H_7N, HBr$, krystallisirt in wohl ausgebildeten Formen, welche indessen noch nicht genauer be-

Digitized by Google

stimmt sind. Die Krystalle haben in der Regel einen Stich ins Violette; sie sind etwas weniger löslich, als das chlorwasserstoffsaure Salz.

Jodwasserstoffsaures Anilin: $C_{12}H_7N, HI$. Lange Nadeln, aufserordentlich löslich in Wasser und Alkohol, etwas weniger in Aether. Das Salz bildet sich beim Auflösen von Anilin in Jodwasserstoffsäure; es entsteht aber auch bei der directen Einwirkung von Jod auf Anilin neben einem braunen Zersetzungsproducte (s. Jodanilin S. 252).

Schwefelcyanwasserstoffsaures Anilin. Es wird erhalten durch Sättigen von freier Schwefelcyanwasserstoffsäure mit Anilin. Beim Verdampfen der Lösung scheidet sich die Verbindung in rothen Oeltropfen ab, welche nur allmälig erstarren. Bei der trockenen Destillation dieses Salzes entwickeln sich Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und Sulfobarbanilid (s. Anilide), während ein mellanartiger Körper zurückbleibt.

Schwefelsaures Anilin: $C_{12}H_7N, HO.SO_3$. Eine Mischung von Anilin und Schwefelsäure erstarrt sogleich zu einem Krystallbrei, welcher durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Das Salz ist in Wasser leicht löslich, weniger in verdünntem Alkohol, schwierig in absolutem, unlöslich in Aether. Die siedend gesättigte alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten. Es lässt sich unverändert auf 100° erwärmen. Vorsichtig einer höheren Temperatur ausgesetzt, verwandelt es sich unter Entwickelung von Wasser und Anilin in Sulfanilidsäure (s. Anilidsäuren). Weiter erhitzt zerlegt sich das schwefelsaure Anilin vollständig, indem schweflige Säure und schwefligsaures Anilin entweichen und Kohle zurückbleibt.

Schwefligsaures Anilin krystallisirt, wenn man die wasserfreie Base mit gasförmiger Säure behandelt, zu einer strahlenförmigen Krystallmasse.

Sulfanilidsaures Anilin. Aus einer Auflösung von Sulfanilidsäure in Anilinwasser schiefst zuerst unveränderte Sulfanilidsäure an; später setzt sich das sulfanilidsaure Anilin ab.

Salpetersaures Anilin. Es schiefst aus einer Mischung von verdünnter Salpetersäure und Anilin, nach einiger Zeit in concentrisch vereinigten Nadeln an, welche sich durch Pressen zwischen Fliefspapier rein und trocken erhalten lassen. Vorsichtig erhitzt lassen sich die Krystalle schmelzen und sublimiren. Hierbei wird indessen stets eine kleine Menge unter Entwickelung von salpetriger Säure zersetzt.

Phosphorsaures Anilin. Die folgenden Verbindungen der Phosphorsäure mit Anilin sind von E. C. Nicholson studirt worden.

Phosphorsaures Anilin mit 2 Aeq. Anilin und 1 Aeq. Wasser: $2\,(C_{11}H_7N, HO)\left.\begin{matrix}\\ HO\end{matrix}\right\}.PO_5$.

Wenn man einen Ueberschuss von Anilin zu gewöhnlicher Phosphorsäure setzt, so entsteht ein Krystallbrei, der nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist in perlmutterglänzenden Blättchen erhalten wird. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Aether, weniger in Alkohol. Schon bei 100° verliert es Anilin. — Phosphorsaures Anilin mit



Digitized by Google

1 Aeq. Anilin und 2 Aeq. Wasser: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_7N, HO \\ 2\,HO \end{matrix}\right\} . PO_5$ bildet sich durch Hinzufügung von gewöhnlicher Phosphorsäure zu einer Auflösung des vorigen, bis dieselbe von Chlorbaryum nicht mehr gefällt wird. Nach Verlauf von einigen Stunden krystallisirt das Salz in schönen, seideglänzenden Nadeln, welche in Alkohol und Aether ohne Zersetzung löslich sind. Auch in Wasser lösen sie sich auf, aber unter Rückbildung des gewöhnlichen phosphorsauren Salzes.

Die Darstellung eines phosphorsauren Salzes mit 3 Aeq. Anilin gelang nicht, ebensowenig wie die Erzeugung von Salzen, in welche neben Anilin fixe Basen eintreten.

Pyrophosphorsaures Anilin mit 1 Aeq. Anilin und 1 Aeq. Wasser: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_7N, HO \\ HO \end{matrix}\right\} \cdot PO_5$. Starke Pyrophosphorsäure wird mit Anilin versetzt, wodurch ein Krystallbrei gefällt wird, welcher neben obigem Salze eine veränderliche Quantität des Salzes mit zwei Aeq. Anilin enthält. Man erhitzt ihn, bis sich die Krystalle wieder aufgelöst haben, und dampft nach Zusatz eines Ueberschusses von Pyrophosphorsäure im Wasserbade ab. Weifse Nadeln, dem schwefelsauren Chinin sehr ähnlich, welche sich im Wasser lösen, aber in Alkohol und Aether unlöslich sind.

Metaphosphorsaures Anilin: $C_{12}H_7N, HO . PO_5$. Eine alkoholische oder aetherische Anilinlösung wird mit Metaphosphorsäure versetzt, worauf sich das metaphosphorsaure Salz als eine weifse Gallerte niederschlägt, die mit Aether bis zur Entfernung des Ueberschusses von Anilin gewaschen wird. Weifse amorphe Masse, welche sich in Wasser vollständig löst, in Alkohol und Aether aber vollkommen unlöslich ist. Der Luft ausgesetzt wird das Salz klebrig.

Oxalsaures Anilin: $C_{12}H_7N, HO . C_2O_3$. Der beim Vermischen von Anilin mit Oxalsäure entstehende Krystallbrei wird aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten scheiden sich glänzende, sternförmig vereinigte rhombische Säulen ab, welche in Aether unlöslich, in absolutem Alkohol schwierig löslich sind. Das Salz kann nicht bei 100° getrocknet werden. Beim Erhitzen verwandelt es sich unter Abscheidung von Anilin und Wasser, und unter Entwickelung von Kohlenoxyd und Kohlensäure in ein Gemenge von Oxanilid und Formanilid (s. Anilide).

Oxanilidsaures Anilin, saures, s. Oxanilidsäure, S. 231.

Analog dem Ammoniak vereinigt sich das Anilin auch direct mit Metallsalzen zu folgenden eigenthümlichen Doppelverbindungen:

Schwefelsaures Kupferoxyd-Anilin: $CuO . SO_3 + C_{12}H_7N$. Beim Vermischen einer Auflösung von Anilin in weingeisthaltigem Wasser mit einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, entsteht ein grüner krystallinischer Niederschlag, welcher nach dem Trocknen im Wasserbade obige Zusammensetzung zeigt. Die Verbindung kann mit kaltem Wasser gewaschen werden; siedendes Wasser zerlegt dieselbe in freies Anilin, schwefelsaures Anilin und ein basisches Kupfersalz:

$$2\,(CuO . SO_3 + C_{12}H_7N) + HO = C_{12}H_7N + C_{12}H_7N, HO . SO_3 + 2\,CuO . SO_3.$$

Digitized by Google

Quecksilberchlorid-Anilin. Man kennt zwei Verbindungen, in der ersten ist 1 Aeq. Anilin mit 1 Aeq. Quecksilberchlorid, in der zweiten mit 3 Aeq. Chlorid verbunden.

Die erstere Verbindung: $HgCl + C_{12}H_7N$, entsteht beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Quecksilberchlorid und Anilin, wenn letzteres im Ueberschuss angewendet wird. Sie schlägt sich in perlmutterglänzenden Blättchen nieder, und lässt sich nicht bei 100° trocknen; schon bei 60° entweicht Anilin. — Die zweite Verbindung: $3\,HgCl + C_{12}H_7N$, ist ein zartes weifses krystallinisches Pulver, das sich beim Vermischen einer Sublimatlösung mit alkoholischer Anilinlösung niederschlägt. Sie ist in siedendem Alkohol etwas löslich und setzt sich daraus beim Erkalten krystallinisch wieder ab. Sie löst sich leichter in siedender Salzsäure; es ist nicht untersucht, ob die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle unverändertes Anilinquecksilberchlorid sind; wahrscheinlich enthalten sie Chlorwasserstoffsäure. Beim Sieden mit Wasser wird die Quecksilberverbindung zerlegt; unter Entwickelung von Anilindämpfen scheidet sich ein citronengelbes, zu Boden sinkendes Pulver aus.

Platinchlorür-Anilin. — Das Verhalten des Anilins gegen Platinchlorür ist von Raewsky studirt worden. Allein die bis jetzt erfolgten Mittheilungen der Resultate sind sehr unvollständig. Sie lassen sich in Folgendem zusammenfassen. Das Anilin bildet mit Platinchlorür Verbindungen, welche den von Magnus und Reiset mittelst Ammoniak erhaltenen entsprechen. Eins dieser Salze von violetter Farbe correspondirt dem Magnus'schen Salze. Es hat die Zusammensetzung $C_{12}H_7N,PtCl$. Es existiren verschiedene andere Verbindungen, welche mit demselben isomer sind.

Der violette Körper, in Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure, bildet ein granatrothes Salz von der Formel $C_{12}H_7N,PtCl.HCl$. Diese Verbindung ist bis jetzt nicht in der Ammoniakreihe repräsentirt. Es scheinen verschiedene damit isomere Körper zu existiren.

Ein rosenrothes Salz endlich entspricht dem Reiset'schen Körper; es hat die Zusammensetzung $2\,(C_{12}H_7N),PtCl_2$.

## Abkömmlinge des Anilins.

In allernächster verwandtschaftlicher Beziehung zum Anilin steht eine Reihe von Verbindungen, zum gröfsten Theile ebenfalls basischer Natur, welche als Anilin betrachtet werden können, worin der Wasserstoff theilweise durch Chlor, Brom, Jod und Untersalpetersäure vertreten ist. Einige dieser Substitutionsproducte, wie das Jodanilin, Trichloranilin, lassen sich unmittelbar aus dem Anilin hervorbringen, die meisten jedoch nur indirect erhalten. Beachtenswerth ist hierbei der Umstand, dass das Anilin seine basischen Eigenschaften behält, selbst wenn darin 2 Aeq. Wasserstoff durch Brom ausgetauscht sind. Uebrigens scheint die basische Natur dieser Substitutionsproducte in dem Grade abzunehmen, als die Vertretung des Wasserstoffs durch eins der obigen Elemente fortschreitet. Das Bromanilin z. B. ist eine schwächere Basis, als das Anilin, das Bibromanilin hat noch geringere Verwandtschaften, und das Tribromanilin besitzt gar keine basische Eigenschaften mehr.

Hierher gehört ferner eine Reihe von Basen, in welchen ein Theil des Wasserstoffs im Anilin durch Kohlenwasserstoffe (Alkoholradikale) vertreten ist.

Digitized by Google

Aufser diesen eigentlichen Substitutionsproducten sollen hier noch das Cyananilin, eine Basis, welche durch directe Vereinigung des Anilins mit Cyan ohne Elimination von Wasserstoff entsteht, und das Melanilin, das Product der Einwirkung des gasförmigen Chlorcyans auf Anilin nebst dessen Substitutionsproducten abgehandelt werden.

## Chloranilin.

Organische Salzbasis, von Hofmann entdeckt. Sie war das erste Beispiel eines basischen Substitutionsproductes, welches Chlor an der Stelle des Wasserstoffs enthält.

Formel: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}N$.

Zusammensetzung (Hofmann):

| | | | |
|---|---|---|---|
| 12 Aeq. | Kohlenstoff | 900,0 | 56,48 |
| 6 „ | Wasserstoff | 75,0 | 4,70 |
| 1 „ | Chlor | 443,7 | 27,84 |
| 1 „ | Stickstoff | 175,0 | 10,98 |
| 1 Aeq. | Chloranilin | 1593,7 | 100,00. |

Das Chloranilin entsteht durch Destillation von Chlorisatin (s. d. Bd. IV, S. 121) mit einem Gemenge von Kalilauge mit festem Kalihydrat:

$$\underbrace{C_{16}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}NO_4}_{\text{Chlorisatin}} + 4\,(KO.HO) = \underbrace{C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}N}_{\text{Chloranilin}} + 4\,(KO.CO_2) + 2\,H.$$

Es geht bei vorsichtig geleiteter Operation mit den Wasserdämpfen in lichtgelben Oeltropfen über, welche in der Vorlage krystallinisch erstarren. Sobald neben Wasserstoff reichliche Mengen von Ammoniak frei werden, und der Bauch der Retorte sich mit einem blauen Anfluge beschlägt, unterbricht man die Destillation; denn was von diesem Zeitpunkte an übergeht, ist vorzugsweise Anilin. Das krystallinische Destillat wird auf einem Filter mit Wasser gewaschen, bis alles Ammoniak entfernt ist, und durch ein- bis zweimaliges Auflösen in siedendem Alkohol gereinigt.

Das Chloranilin bildet sich ebenfalls durch Einwirkung der Wärme auf Bichlormelanilin (s. d. S. 273.).

Das Chloranilin krystallisirt beim Erkalten oder Verdunsten einer Alkohollösung in luftbeständigen regelmäfsigen Octaëdern, in denen gewöhnlich, wie beim Alaun, die Würfelflächen sehr stark hervortreten. Bemerkenswerth ist die aufserordentliche Krystallisationsfähigkeit dieses Körpers. Er löst sich leicht in Alkohol, ebenso in Aether, Holzgeist, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen. Wasser löst nur wenig davon auf, die siedend gesättigte Lösung wird beim schnellen Erkalten milchig, bei langsamem Abkühlen setzt sich die Basis in kleinen, scharfen, demantglänzenden Octaëdern ab. Durch Schütteln mit Aether wird die Base dem Wasser entzogen. Der Geruch des Chloranilins ist angenehm, weinartig; der Geschmack aromatisch brennend. Beide sind schlechterdings von denen des Anilins nicht zu unterscheiden. Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 57° C. Sie ist ziemlich flüchtig. Die alkoholische Lösung kann nicht ohne beträchtlichen Verlust abgedampft werden, aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigen sich die Krystalle. Mit Wasserdämpfen lässt sich das Chloranilin mit der gröfsten Leichtigkeit überdestilliren. Beim Erhitzen für sich zer-

Digitized by Google

setzt sich ein Theil unter Abscheidung eines blauen Zerlegungsproductes, wodurch eine genaue Bestimmung des Siedepunktes verhindert wird. Jedenfalls liegt derselbe über 200° C. Der Dampf des Chloranilins brennt mit leuchtender, stark rufsender Flamme, die in auffallendem Grade die grüne Umsäumung zeigt, welche den organischen Chlorverbindungen beim Verbrennen eigenthümlich ist. Das Chloranilin ist schwerer als Wasser; es besitzt weder für sich, noch in wässeriger Lösung die mindeste Reaction auf Curcuma oder geröthetes Lackmuspapier. Dahlienpapier wird schwach grün gefärbt.

Aus dem Angeführten erhellt, dass die physikalischen Eigenschaften des Chloranilins mit denen des Anilins selbst beinahe vollständig übereinstimmen. Der Hauptunterschied besteht darin, dass das Anilin bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, die gechlorte Verbindung dagegen fest ist.

Auch in ihrem Verhalten gegen andere Körper zeigen beide Verbindungen immer noch grofse Aehnlichkeit. Die intensiv gelbe Farbe, welche saure Anilinlösungen dem Fichtenholze und dem Hollundermarke ertheilen, wird auch von den Salzlösungen der gechlorten Verbindungen hervorgebracht. Dagegen erscheint die charakteristische violette Färbung, welche Anilin mit Chlorkalk erzeugt, durch die Einwirkung der abgeleiteten Verbindung nicht. Die wässerige Lösung erhält beim Vermischen mit einer Chlorkalklösung nur einen sehr schwachen Stich ins Violette. Die Salzlösungen nehmen dieselbe Farbe an, welche jedoch schnell in Orange übergeht. Auch wird weder eine kalte noch eine warme wässerige Lösung der gechlorten Basis von Chromsäure verändert, eben so wenig die Salzlösungen, während Anilin unter denselben Umständen schwarze oder grüne Fällungen liefert. Uebergiefst man die Krystalle der Chlorbasis mit Chromsäure, so werden sie braun und verharzen sich. Eine Mischung der Krystalle mit fester Chromsäure entzündet sich bei dem Schmelzpunkte der Base.

Kalium, im Dampfe des Chloranilins erhitzt, verwandelt sich unter lebhafter Feuererscheinung in ein Gemenge von Chlorkalium und Cyankalium, während Kohle abgeschieden wird. — Durch Einwirkung von Kaliumamalgam auf Chloranilinsalze wird das Chlor nachweisbar unter Rückbildung von Anilin. — Durch Behandlung mit Chlor verwandelt sich die Base wie Anilin selbst in ein Gemenge von Trichlorophenylsäure (s. d. unter Phenylsäure) und Trichloranilin (s. d. S. 249). Durch Einwirkung von Brom bildet sich Chlorobibromanilin. — Beim Sieden von Chloranilin mit einer Mischung von Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali entsteht je nach der Dauer entweder ein Gemenge von Trichlorophenylsäure und Chloranil (Chlorchinon) oder nur Chloranil. — Salpetersäure oxydirt das Chloranilin, ohne dass hierbei, wenigstens wenn man die Behandlung nicht zu weit fortsetzt, Chlor in der Flüssigkeit nachweisbar wird. Mitunter werden gelbe, der Picrinsäure sehr ähnliche Nadeln erhalten, vielleicht Picrinsäure, worin ein Theil des Wasserstoffs durch Chlor vertreten ist. Dieser Gegenstand bedarf näherer Untersuchung.

Werden die Dämpfe des Chloranilin über glühenden Aetzkalk oder Baryt geleitet, so wird unter Abscheidung von Kohle Chlorcalcium oder Chlorbaryum gebildet, während gleichzeitig Ammoniak und Anilin frei werden.

$$2\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}N + 2\,CaO = C_{12}H_7N + C_{12} + 2\,CaCl + 2\,HO + NH_3.$$

Digitized by

Diese Umsetzung liefert, wie man leicht sieht, den Schlüssel zu der Entwickelung von Ammoniak und Anilin, welche bei der Darstellung des Chloranilins zu Ende der Destillation wahrgenommen wird. Dies Verhalten beruht offenbar auf einer ähnlichen Umbildung, wie die erwähnte. Die Dämpfe der Chlorbasis, welche sich an den minder heifsen Stellen des Apparates bildet, treffen mit dem an den Wänden der Retorte glühenden Alkali zusammen, und werden in Anilin, Ammoniak und Salzsäure zerlegt.

Chloranilinsalze. Die aufserordentliche Krystallisationsfähigkeit, welche das Chloranilin auszeichnet, findet sich auch in fast allen seinen Verbindungen mit Säuren wieder. Die meisten dieser Salze fallen in Gestalt eines krystallinischen Breies nieder, wenn man eine alkoholische Auflösung der Basis mit den Säuren mischt. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder Alkohol erhält man sie vollkommen rein. Sie sind bis auf die Platin- und Palladiumverbindungen sämmtlich weifs. Gröfsere Krystalle haben in der Regel einen Stich ins Gelbe. Ein Ueberschuss von Säure ertheilt ihnen eine violette Färbung. Alle Salze des Chloranilins reagiren sauer; ihre Auflösungen werden von den ätzenden und kohlensauren Alkalien zersetzt; im letzteren Falle entweicht die Kohlensäure, welche sich nicht mit der Base verbindet. Das Chloranilin wird hierbei in Gestalt eines krystallinischen Gerinnsels ausgeschieden. Auch Ammoniak bewirkt diese Zersetzung in Auflösungen. Erhitzt man aber ein Gemenge von Salmiak mit der Base in einer Röhre, so entwickelt sich Ammoniak, während sich das chlorwasserstoffsaure Salz der Base an den kalten Theil der Röhre anlegt.

In ihrer Constitution unterscheiden sich die Chloranilinsalze in keiner Weise von denen des Anilins und des Ammoniaks.

Chlorwasserstoffsaures Chloranilin: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}N,HCl$.

Grofse farblose durchsichtige Krystalle, welche besonders deutlich aus wässerigen Lösungen anschiefsen. Beim gelinden Erwärmen sublimirt das Salz, beim schnellen Erhitzen zerlegt es sich unter Entwickelung eines veilchenblauen Dampfes. Das chlorwasserstoffsaure Chloranilin vereinigt sich mit Platinchlorid zu einem Doppelsalze, dem

Choranilin-Platinchlorid: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}N,Cl+PtCl_2$, welches sich beim Vermischen der Lösungen als gelber krystallinischer Niederschlag abscheidet. Dasselbe ist nur wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem. Alkohol und Aether lösen nur eine kleine Menge davon. Feucht, dem Lichte ausgesetzt, überzieht es sich mit einer violetten Haut.

Das chlorwasserstoffsaure Chloranilin bildet ebenfalls krystallinische Doppelsalze mit Quecksilberchlorid, Zinnchlorid, Palladiumchlorid und Goldchlorid.

Schwefelsaures Chloranilin: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}N,HO.SO_3$. Verworrene Krystallblätter, wenn aus Wasser, sternförmige Nadeln, wenn aus Alkohol krystallisirt. Das Salz ist löslicher in Wasser als in Alkohol. Beim Erhitzen wird es unter Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt.

Digitized by Google

Saures oxalsaures Chloranilin: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}N, HO.C_2O_3 +$ $HO.C_2O_3$. Lange salpeterähnliche Krystallnadeln, nur wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Aus siedendem Wasser krystallisirt das Salz beim Erkalten.

Salpetersaures wie phosphorsaures Chloranilin krystallisiren leicht. Sie sind nicht analysirt.

## Bichloranilin.

Organische Salzbase. Formel: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl_2\end{matrix}\right\}N$. Analog dem Chloranilin, durch Erhitzen von Bichlorisatin mit Kalihydrat, erhält man diese Base in langen prismatischen Krystallen, sie ist jedoch wegen der grofsen Schwierigkeiten, welche die Darstellung gröfserer Quantitäten reinen Bichlorisatins hat, bis jetzt nicht näher untersucht worden.

## Trichloranilin.

Indifferentes Substitutionsproduct des Anilins.

Formel: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_3\end{matrix}\right\}N$. (Hofmann).

Es entsteht durch Einwirkung eines Ueberschusses von Chlor auf in Wasser suspendirten Indigo (Erdmann's Chlorindatmit), in Folge eines gleichzeitigen Oxydations- und Substitutionsprocesses, ferner durch Behandlung von Anilin oder Chloranilin mit einem Ueberschusse von Chlor (auch einer Mischung von chlorwasserstoffsaurem und chlorsaurem Kali), und scheidet sich dabei als eine harzartige Masse ab. Wird dieselbe mit einer verdünnten Kalilösung der Destillation unterworfen, so geht reines Trichloranilin mit den Wasserdämpfen in die Vorlage über, und sammelt sich daselbst auf dem Wasser als grofse Krystalle an, während in der Retorte bei der Darstellung aus Indigo neben harzartigen Materien ein Gemenge von chlorisatinsaurem, bichlorisatinsaurem, chloranilsaurem und trichlorphenylsaurem Kali, bei der Darstellung aus Anilin und Chloranilin mittelst Chlor, trichlorphenylsaures Kali, nebst nicht näher untersuchten harzartigen Körpern, bei der Bereitung mittelst Chlorwasserstoffsäure und chlorsauren Kali's dieselben Substanzen, und ferner chloranilsaures Kali zurückbleibt.

Da das Trichloranilin sehr flüchtig ist, so darf man bei seiner Darstellung die Anwendung eines Kühlapparates nicht unterlassen. Man erhält es dessen ungeachtet stets in nur sehr geringer Menge.

Das Trichloranilin ist in Wasser nur wenig löslich, dagegen in hohem Grade in Alkohol und Aether. Die Lösung ist neutral. Es verbindet sich weder mit Basen noch mit Säuren; es kann sowohl aus sauren, als auch aus alkalihaltigem Wasser abdestillirt werden.

## Chlorobibromanilin.

Indifferentes Substitutionsproduct des Anilins. Formel: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\\Br_2\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann).

Entsteht durch Einwirkung des Broms auf Chloranilin. Uebergiefst man Chloranilin mit wasserfreiem Brom, so erfolgt eine äufserst lebhafte

Digitized by Google

Reaction und die Mischung nimmt unter heftiger Erhitzung und Entwickelung einer grofsen Masse von Bromwasserstoffsäure eine violette Farbe an. Man fährt so lange fort Brom zuzusetzen, bis dasselbe selbst beim Schmelzen der Masse nicht mehr absorbirt wird, lässt sie alsdann erkalten und wäscht die erstarrte Krystallmasse mit Wasser ab, bis die letzte Spur von Bromwasserstoffsäure entfernt ist. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man weifse Prismen, welche häufig einen Stich ins Röthliche haben.

Das Chlorobibromanilin ist vollkommen unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Alkohol und Aether. Es schmilzt in heifsem Wasser zu einem braunen Oele, welches sich sehr leicht mit dem Dampfe siedenden Wassers verflüchtigen lässt und an den Wänden der Vorlage in glänzenden Nadeln anlegt. Das Chlorobibromanilin besitzt, ähnlich dem Trichloranilin, nicht mehr den Charakter einer Basis. Es löst sich in siedender Chlorwasserstoffsäure, allein beim Erkalten krystallisirt der gröfste Theil der Substanz unverändert wieder aus der Lösung. Der bei gewöhnlicher Temperatur in Salzsäure aufgelöst gebliebene Theil wird durch Zusatz von Wasser niedergeschlagen. Auch concentrirte Schwefelsäure löst das Chlorobibromanilin und zwar mit violetter Farbe. Die Lösung wird ebenfalls durch Wasser gefällt. Weder Kali noch Ammoniak zersetzen diese Substanz, sie löst sich beim Erwärmen in diesen Flüssigkeiten, ohne die mindeste Veränderung zu erfahren. Sie verbindet sich nicht mit Platin- oder Quecksilberchlorid; eben so wenig mit Bleioxyd. Concentrirte Salpetersäure zersetzt das Chlorobibromanilin.

## Bromanilin.

Organische Salzbase. Formel: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Br\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann). Entsteht ähnlich dem Chloranilin, nämlich durch Einwirkung von Alkalien auf Bromisatin und durch trockene Destillation des Bibromomelanilins, und besitzt mit dem Chloranilin überhaupt die gröfste Aehnlichkeit. Es krystallisirt ebenfalls und zwar mit derselben Leichtigkeit in grofsen, farblosen regelmäfsigen Octaëdern, welche sich von denen der Chlorbase, dem äufsern Ansehen nach, so wenig unterscheiden lassen, wie Bromkalium von Kochsalz. Dieselbe Aehnlichkeit macht sich in Hinsicht auf Geruch, Geschmack und alle sonstigen Eigenschaften geltend. Sein Schmelzpunkt liegt indessen etwas niedriger, als der der Chlorverbindung. Bei 50° C. ist es vollständig zu einem violetten Oele geschmolzen; beim Erstarren sinkt das Thermometer auf 46° C.

Ein Ueberschuss von Brom verwandelt das Bromanilin in Tribromanilin. — Die Auflösungen der Base in Säuren werden durch Kaliumamalgam zerlegt; unter Bildung von Bromkalium wird Anilin reproducirt.

**Bromanilinsalze.** Die Bromanilinsalze stimmen hinsichtlich ihrer Bildung und Eigenschaften mit denen des Chloranilins nahe überein, so dass das über letztere Gesagte auch auf jene Anwendung findet. Nur wenige derselben sind indess bis jetzt näher untersucht. Die wässerige Auflösung derselben färbt Fichtenholz gelb, wie die des Anilins und der entsprechenden Chlorverbindung, und ertheilt einer Auflösung von Chlorkalk eine violette Tinte, viel schwächer als die, welche Anilin hervorbringt; bedeutend stärker dagegen als die Färbung, welche durch die

Digitized by Google

entsprechende Chlorbase entsteht. Die Salze färben Chlorkalklösung rothbraun.

Chlorwasserstoffsaures Bromanilin: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Br\end{matrix}\right\}N, HCl$, bildet eine strahlige faserige Masse von Perlmutterglanz, wenn man die Base mit Salzsäure übergiefst. Beim langsamen Verdampfen der wässerigen Lösung unter einer Glocke über Schwefelsäure erhält man es in grofsen wohl ausgebildeten Krystallen, welche dem zwei- und eingliedrigen Systeme angehören. Beim Vermischen seiner Lösung mit Platinchlorid scheidet sich

Bromanilin-Platinchlorid: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Br\end{matrix}\right\}N, HCl + PtCl_2$, als ein gelber krystallinischer Niederschlag aus, welcher in seinem äufsern Ansehen und Verhalten in keiner Weise von dem entsprechenden Chloranilin-Platinchlorid unterschieden werden kann.

Oxalsaures Bromanilin: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Br\end{matrix}\right\}N, HO.C_2O_3$, schiefst in undeutlichen in Wasser und Alkohol schwer löslichen Krystallen an.

## Bibromanilin.

Organische Salzbase. Formel: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\Br_2\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann).

Es entsteht aus dem Bibromisatin unter denselben Verhältnissen, unter welchen Chlorisatin und Bromisatin in Chloranilin und Bromanilin übergehen. — Seine Eigenschaften sind erst wenig studirt, sie kommen in vieler Hinsicht mit denen des Bromanilins überein. Seine Krystallform ist jedoch eine andere.

Es krystallisirt nicht in Octaëdern wie das Bromanilin, sondern in platten, vierseitigen, rhombischen Säulen von beträchtlicher Gröfse, welche leider keine Endflächen darbieten. Die Base ist löslich in Weingeist und krystallisirt beim Erkalten bis zum letzten Tropfen. Sie löst sich nur wenig in siedendem Wasser, welches sich beim Erkalten trübt und allmälig kleine feine Nadeln absetzt. Die Krystalle der Base schmelzen zwischen 50° und 60° zu einem dunklen Oele, welches häufig auch beim Abkühlen lange flüssig bleibt, durch Bewegung aber plötzlich zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Die Lösung der Base in Säuren färbt Tannenholz gelb wie Anilin.

Das Bibromanilin besitzt die Eigenschaften einer Basis, allein sein basischer Charakter ist viel weniger bestimmt ausgesprochen, als der des Bromanilins. Es löst sich in den Säuren auf und wird daraus durch die Alkalien wieder niedergeschlagen. Die Auflösung in Salzsäure giebt mit Platinchlorid den für die organischen Basen charakteristischen orangegelben krystallinischen Niederschlag. Es verbindet sich mit den Säuren zu krystallisirbaren Salzen, allein diese Verbindungen haben viel weniger Stabilität als die Salze des Bromanilins.

Chlorwasserstoffsaures Bibromanilin: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\Br_2\end{matrix}\right\}N, HCl$.

Eine Auflösung der Base in siedender Chlorwasserstoffsäure setzt beim Erkalten ein Salz ab, welches in palmzweigartigen Krystallen anschiefst. Allein schon beim Auflösen dieser Verbindung in warmem Wasser wird sie zersetzt. Die Base scheidet sich aus und steigt in Gestalt farbloser

Digitized by Google

Oeltropfen auf die Oberfläche. Diese geringe Beständigkeit der salzsauren Verbindung giebt sich auch zu erkennen, wenn man die Base in einem grofsen Ueberschusse von Salzsäure löst und die Flüssigkeit unter eine Glocke über Aetzkalk stellt. Nach einiger Zeit erhält man Krystalle, welche sich in Wasser nur wenig lösen und fast nur aus reiner Base bestehen. Die Elasticität der Chlorwasserstoffsäure ist also hinreichend, um die Affinität zwischen Säure und Base zu überwinden.

## Tribromanilin.

Syn: Bromaniloid (Fritzsche). Indifferentes Substitutionsproduct des Anilins. Formel: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br_3\end{matrix}\right\}N$ (Fritzsche; Hofmann).

Diese Verbindung bildet sich durch Einwirkung des Broms auf Indigo (Erdmann's Bromindatmit), ferner auf Anilin, Bromanilin, Bibromanilin, Jodanilin und Cyananilin. Am besten eignet sich zu ihrer Darstellung das Anilin. Das rohe Product wird nach Entfernung der Bromwasserstoffsäure durch Waschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt. Selbst nach wiederholter Krystallisation haftet ihm indessen noch eine röthliche Farbe an, welche nur schwierig zu entfernen ist. Am besten gelingt dies noch durch Destilliren des Tribromanilins mit Wasserdampf. — Seine Eigenschaften stimmen mit denen des Trichloranilins und Chlorobibromanilins (s. d.) vollkommen überein.

## Jodanilin.

Organische Salzbase. Formel: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\I\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann).

Sie wird durch directe Einwirkung von Jod auf Anilin unter Ausscheidung von Jodwasserstoffsäure erhalten.

Wird wasserfreies Anilin nach und nach mit seinem anderthalbfachen Gewichte Jod versetzt, so erstarrt die braune Lösung nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse, welche neben geringen Mengen jodwasserstoffsauren Anilins, freien Jods und eines braunen jodhaltigen Zersetzungsproductes des Anilins, das in Säuren und Alkalien unlöslich ist (vielleicht Trijodanilin?), vorzugsweise jodwasserstoffsaures Jodanilin enthält. Versetzt man diese Masse mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure (von 1,11 specif. Gewicht, so werden die jodwasserstoffsauren Salze zerlegt,) es bildet sich schwer lösliches chlorwasserstoffsaures Jodanilin und chlorwasserstoffsaures Anilin bleibt in Lösung. Concentrirte Säure ist zu vermeiden, weil alsdann auch chlorwasserstoffsaures Anilin mit niederfallen würde. Das noch stark gefärbte Salz wird ein paar Mal mit Chlorwasserstoffsäure gewaschen und dann in siedendem Wasser gelöst. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten schöne rubinrothe scharfe Krystalle von chlorwasserstoffsaurem Jodanilin aus, welche noch eine gewisse Menge freien Jods enthalten. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser werden diese Krystalle blässer und blässer, indem jedesmal ein Theil des freien Jods in Auflösung bleibt. Durch Umkrystallisiren allein ist es indessen kaum möglich, das hartnäckig anhängende Jod ganz zu entfernen; dies gelingt aber ohne Schwierigkeit durch Behandlung mit Thierkohle, welche nicht nur das Jod, sondern auch das braune jodhaltige Zersetzungsproduct des Anilins beinahe gänzlich hinwegnimmt. Die filtrirte Lösung ist farblos und setzt beim Abkühlen grofse, perlmutter-

Digitized by Google

glänzende, der Benzoësäure sehr ähnliche Tafeln des chlorwasserstoffsauren Salzes ab. Aus der Lösung dieses Salzes fällt kaustisches Ammoniak einen blendend weifsen krystallinischen Niederschlag von Jodanilin, welches indessen noch nicht absolut rein ist. Es hängt ihm noch eine kleine Menge einer fremden jodhaltigen Materie (häufig auch Spuren von phosphorsaurem Kalke aus der Kohle) an, von der es jedoch mit Leichtigkeit durch Auflösen in Alkohol, in welchem der gelbliche Körper vollkommen unlöslich ist, getrennt werden kann. Die Alkohollösung mit Wasser versetzt, scheidet sogleich eine weifse krystallinische Masse von völlig reinem Jodanilin ab. Durch Abdampfen im Wasserbade erhält man gelbe Oeltropfen, welche beim Erkalten schnell krystallinisch erstarren.

Das Jodanilin gleicht in den meisten Beziehungen dem Anilin und mehr noch dem Chloranilin und Bromanilin, es besitzt denselben angenehmen, weinartigen Geruch, denselben brennend aromatischen Geschmack, dieselbe Löslichkeit in Alkohol, Aether, Holzgeist, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen. In Wasser ist das Jodanilin nur spärlich löslich. Die Lösungen der Base üben nicht die mindeste Wirkung auf Pflanzenfarben aus. Sie ist schwerer als Wasser. — Das Jodanilin krystallisirt nicht in Octaëdern, wie die correspondirende Chlor- und Brombasis; aus den verschiedensten Lösungsmitteln werden nur prismatische Krystalle erhalten. Die siedend gesättigte, wässerige Lösung setzt einige Zeit nach dem Erkalten ein Haufwerk haarfeiner, verfilzter Nadeln ab. Auch die Krystallmasse, zu welcher das geschmolzene Jodanilin beim Erkalten erstarrt, zeigt keine Spaltungsflächen eines Octaëders. Die Jodanilinkrystalle schmelzen schon beim gelinden Erhitzen zu einem gelblichen Oele; im Augenblicke des Erstarrens zeigt das Thermometer 54°. Bisweilen bleibt die Base selbst bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit flüssig, Berührung mit einem Glasstabe reicht aber alsdann hin, ein plötzliches Erstarren zu bewirken. In höherer Temperatur verflüchtigt sich das Jodanilin ohne Zerlegung; mit Hülfe von Wasserdämpfen destillirt es mit grofser Leichtigkeit. Sein Dampf verbrennt mit leuchtender, rufsender Flamme.

Wie Anilin, Chloranilin und Bromanilin, besitzt auch das Jodanilin die Eigenschaft, Fichtenholz und Hollundermark intensiv gelb zu färben. Mit unterchlorigsaurem Kalk erzeugt es aber nicht die purpurviolette Reaction, welche des Anilin charakterisirt; die Lösung nimmt nur eine röthliche Farbe an. Auch Chromsäurelösung ist ohne besondere Wirkung; geschmolzenes Jodanilin wird von fester Chromsäure mit Heftigkeit zerstört, die Masse entzündet sich aber nicht, wie beim Anilin und Bromanilin. Die Jodbase hat nur geringe Beständigkeit. Lässt man sie an der Luft liegen, so überzieht sie sich rasch mit einer braunen, metallisch glänzenden Schicht und nach und nach wird das Jodanilin seiner ganzen Masse nach schwarz. Diese Veränderung, welche auf der Blofslegung des Jods beruht, verdient genauer untersucht zu werden.

Die Zersetzungen, welche die jodirte Base unter dem Einflusse der Agentien erleidet, sind denen des Anilins vollkommen analog. — Kalium zerlegt sie schon bei gelindem Erwärmen mit grofser Heftigkeit, unter Bildung von Jodkalium und Cyankalium. — Kalilösung, alkoholische und wässerige, ist selbst bei der Siedetemperatur ohne Wirkung darauf. — Chlor erzeugt aus Jodanilin dieselben Producte, welche aus dem Anilin entstehen, nämlich Trichloranilin und Trichlorophenylsäure, wobei das Jod als Chlorjod entwickelt wird. Eben so verhält sich Brom gegen

Digitized by Google

Anilin und Jodanilin vollkommen gleich. Setzt man einige Tropfen Bromwasser zu einer alkoholischen Lösung von Jodanilin, so erstarrt die Flüssigkeit schon nach wenigen Augenblicken zu einer Krystallmasse von reinem Tribromanilin, indem sich der ganze Jodgehalt in der Form von Bromjod entwickelt. — Auch die Oxydationsmischung von chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure verhält sich gegen Jodanilin gerade so wie gegen Anilin, es bildet sich nämlich Chloranil und Trichlorophenylsäure. — Erhitzt man die Jodbase mit concentrirter Salpetersäure zum Sieden, so erfolgt eine lebhafte Reaction, das Jod entwickelt sich als veilchenblauer Dampf und aus der erkalteten Flüssigkeit setzen sich schuppige Krystalle von Pikrinsalpetersäure ab.

Unter dem Einflusse des Kaliumamalgams erleidet das Jodanilin eine ähnliche Umwandlung wie das Chlor- und Bromanilin. Bringt man z. B. eine Auflösung des salpetersauren Salzes mit Kaliumamalgam zusammen, so erfolgt augenblicklich Zersetzung und die Flüssigkeit giebt alsdann mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag von Jodsilber. Allein nur eine kleine Quantität von Anilin wird auf diese Weise reproducirt, die gröfsere Menge erleidet eine weitere Veränderung und verwandelt sich in eine gelbe krystallinische Verbindung von aromatischem Geschmack, deren Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist. Die Rückbildung von Anilin aus Jodanilin gelingt auch allein schon durch die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungsmomente. Zu dem Ende reicht es hin, eine saure Lösung von schwefelsaurem Jodanilin mit Zinkstücken in Berührung zu bringen.

Durch die Einwirkung des gasförmigen Chlorcyans verwandelt sich das Jodanilin in chlorwasserstoffsaures Bijodomelanilin (s. d. S. 274).

Jodanilinsalze. Sie krystallisiren mit derselben Leichtigkeit, wie die Anilinsalze; sie sind indessen meist noch weniger löslich. Durch den Eintritt des Jods sind die basischen Eigenschaften des Anilinatoms bedeutend geschwächt worden; eine Auflösung von Anilin in Wasser scheidet aus den Jodanilinsalzen die Base mit Leichtigkeit ab, und während das Anilin verschiedene Metalloxyde aus ihren Lösungen in Säuren niederschlägt, vermag die Jodbase nur die Thonerde zu fällen. Eisenoxydsalze und Zinksalze werden von Jodanilin nicht zerlegt. Mit schwefelsaurem Kupferoxyd entsteht ein gelblicher Niederschlag, welcher eine Doppelverbindung zu seyn scheint.

Chlorwasserstoffsaures Jodanilin: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\I\end{matrix}\right\}N, HCl.$

Dieses Salz ist nur wenig in kaltem Wasser löslich. Die wässerige Lösung wird durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure beinahe vollständig gefällt. Aus siedendem Wasser krystallisirt es in Blättern und breiten dünnen Nadeln, welche sich in Alkohol lösen, aber in Aether unlöslich sind.

Das Jodanilin-Platinchlorid: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\I\end{matrix}\right\}N, HCl + PtCl_2,$

bildet einen in Wasser schwer löslichen, in Aether unlöslichen, schön orangegelben, krystallinischen Niederschlag, welcher sich beim Vermischen von salzsaurer Jodanilinlösung mit Platinchlorid ausscheidet. Er kann durch Waschen mit Aether leicht gereinigt werden.

Das Jodanilin-Goldchlorid fällt beim Vermischen von salzsaurem Jodanilin mit Goldchloridlösung als ein scharlachrother Niederschlag zu Boden, welcher jedoch sehr wenig beständig ist.

Digitized by Google

Bromwasserstoffsaures Jodanilin gleicht dem chlorwasserstoffsauren Salze in jeder Beziehung.

Jodwasserstoffsaures Jodanilin bildet eine strahlige Krystallmasse, welche viel leichter löslich ist, als die vorhergehenden Salze und sich schneller zersetzt.

Schwefelsaures Jodanilin: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\I\end{matrix}\right\}N, HO.SO_3$, krystallisirt in weifsen glänzenden Schuppen. Hinsichtlich seiner Löslichkeitsverhältnisse gleicht es vollkommen dem chlorwasserstoffsauren Salze. Durch Sieden der wässerigen Lösung scheint sich dieses Salz zu zerlegen, wenigstens bleibt beim Umkrystallisiren jedes Mal eine kleine Menge eines Körpers zurück, welcher selbst in siedendem Wasser vollkommen unlöslich ist.

Oxalsaures Jodanilin: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\I\end{matrix}\right\}N, HO.C_2O_3$, krystallisirt in schönen, langen, abgeplatteten Nadeln, welche wie das chlorwasserstoffsaure Salz in Alkohol und Wasser schwierig löslich, in Aether unlöslich sind.

Salpetersaures Jodanilin. Es krystallisirt aus Wasser in schönen, haarfeinen Nadeln von 3—4 Centimeter Länge. Dieses Salz ist löslicher in Wasser, besonders siedendem, als irgend eines der vorhergehenden Salze. Es ist ebenfalls leicht löslich in Alkohol und Aether. Seine Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt.

## Nitranilin.

Organische Salzbase. Formel: $C_{12}H_6N_2O_4 = C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}N$ (Muspratt und Hofmann).

Diese merkwürdige Base, das erste Beispiel eines basischen Substitutionsproductes, welches die Elemente der Untersalpetersäure an der Stelle von Wasserstoff enthält, entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Binitrobenzol.

$$\underbrace{C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}NO_4}_{\text{Binitrobenzol}} + 6\,HS = \underbrace{C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}N}_{\text{Nitranilin.}} + 4\,HO + 6\,S.$$

Man sättigt eine alkoholische Lösung von Binitrobenzol mit Ammoniakgas und leitet in die dunkelrothe Flüssigkeit Schwefelwasserstoffsäure, so lange sich noch bei Wiederholung dieses Verfahrens Schwefel abscheidet. Die Lösung wird nunmehr mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt (wobei sich noch eine weitere Menge Schwefel ausscheidet) und mit Kali versetzt, wodurch eine braune Materie gefällt wird, welche sich auf den Boden des Gefäfses zu einer harzartigen Masse vereinigt. Sie wird durch Waschen mit kaltem Wasser von dem Chlorkalium befreit und alsdann in siedendem Wasser gelöst, wobei eine kleine Menge einer harzigen Substanz (Semianilin?) zurückbleibt. Beim Erkalten scheiden sich schöne Krystalle von Nitranilin ab, welche nach mehrmaliger Krystallisation vollkommen rein sind.

Das Nitranilin ist ferner ein Product der trockenen Destillation des Binitromelanilins.

Es bildet lange, gelbe Nadeln von Perlmutterglanz, welche besonders schön aus einer verdünnten Lösung in heifsem Wasser anschiefsen.

Digitized by Google

In kaltem Wasser sind sie nur sehr wenig löslich, so dass man beim Umkrystallisiren fast alles wieder erhält. Auch in Alkohol und Aether ist das Nitranilin löslich, aus ersterem scheidet es sich in feinen haarförmigen Krystallen ab, aus ätherischer Lösung krystallisirt es weniger schön. Wird es durch Kali aus einer Auflösung von Säure geschieden, so erscheint es in gelben Flocken, welche sich unter dem Mikroskop als ein Haufwerk verfilzter Nadeln erweisen. Bei gewöhnlicher Temperatur riecht die Base fast nicht; aber schon beim gelinden Erwärmen entwickelt sich ein eigenthümlich aromatischer Geruch, der nur entfernt an Anilin erinnert. Der Geschmack des Nitranilins ist brennend süfs. Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle zu einem tiefgelben Oele unter Verbreitung eines gelben Dampfes, welcher sich in Gestalt prachtvoll irisirender Blätter an eine kalte Fläche anlegt. Das Nitranilin sublimirt am schönsten, wenn man es in einem Wasserbade erhitzt, wobei es nicht zum Schmelzen kommt. Bei höherer Temperatur geräth es in Sieden und destillirt fast ohne Rückstand. Die übergehende Flüssigkeit erstarrt in der Vorlage oder in dem Halse der Retorte zu einer grofsblätterigen Krystallmasse. Der Siedepunkt des Nitranilins liegt höher als 285° C., der Schmelzpunkt ungefähr bei 110° C. Der Dampf desselben brennt mit leuchtender, rufsender Flamme. Das Nitranilin ist specifisch schwerer als Wasser; es besitzt nicht die mindeste Reaction auf Pflanzenfarben; selbst das so empfindliche Rosenpapier wird nicht davon afficirt.

Aus dem Vorstehenden erhellt, dass die Eigenschaften des Nitranilins in vielen Beziehungen mit denen des Anilins selbst und des Chlor- und Bromanilins übereinstimmen. Eben so wie diese Basen besitzt das Nitranilin in hohem Grade die Fähigkeit, dem Fichtenholze die charakteristische gelbe Farbe zu ertheilen. Dieselbe Farbe aber, obwohl minder stark, ertheilt es, ähnlich wie die Pikrinsalpetersäure und Binitrophenylsäure auch andern Körpern, besonders der thierischen Epidermis. Nitranilin indessen zeigt, mit Chlorkalklösung versetzt, nicht die charakteristische violette Reaction, welche das Anilin auszeichnet. Das Nitranilin vermag keines der Metalloxyde aus seinen Verbindungen mit Säuren abzuscheiden; seine basischen Fähigkeiten sind aufserordentlich schwach. Anilin treibt das Nitranilin aus allen seinen Salzverbindungen aus.

Salpetersäure zerlegt das Nitranilin mit Heftigkeit, und verwandelt es nach längerem Sieden in eine Säure, welche, ihren Eigenschaften nach zu urtheilen, Pikrinsalpetersäure ist. — Durch Einwirkung von Brom verwandelt es sich unter starker Temperaturerhöhung und lebhafter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure in eine braune harzartige Masse, welche aus Alkohol in gelblich gefärbten Krystallen anschiefst. Dieser Körper, welcher sich nicht in Wasser löst, ist vollkommen neutral; er verbindet sich weder mit Säuren noch mit Basen. Es ist wahrscheinlich Nitrobibromanilin, die dem Tribromanilin entsprechende Verbindung. — Unter dem Einflusse des Chlorcyans geht das Nitranilin in ein Gemenge von chlorwasserstoffsaurem Binitromelanilin und Carbamid-Nitrocarbanilid (s. d. S. 226) über.

**Nitranilinsalze.** Obwohl das Nitranilin eine sehr schwache Basis ist, so verbindet es sich dennoch mit den Säuren zu krystallisirbaren Salzen, welche dieselbe Constitution besitzen, wie die correspondirenden Anilinverbindungen. Alle diese Salze haben eine entschieden saure

Digitized by Google

Reaction; sie werden durch die ätzenden und kohlensauren Alkalien zerlegt, wobei die Base in krystallinischer Form ausgeschieden wird.

Chlorwasserstoffsaures Nitranilin: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}N, HCl$.

Diese Verbindung entsteht, wenn man eine Auflösung von Nitranilin in Chlorwasserstoffsäure verdampft. Die Farbe des Nitranilins verschwindet vollkommen und man erhält eine farblose Lösung, aus welcher bei gehöriger Concentration schöne perlmutterglänzende Schuppen krystallisiren. Dieses Salz ist aufserordentlich löslich in Wasser und Alkohol.

Nitranilin-Platinchlorid: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}N, HCl + PtCl_2$. Eine wässerige Auflösung des chlorwasserstoffsauren Nitranilins wird durch Platinchlorid nicht gefällt; aus der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Vermischen mit Platinchlorid ein gelbes krystallinisches Doppelsalz ab, welches in Alkohol sowohl als im Wasser aufserordentlich löslich ist, weshalb es mit Aether gewaschen werden muss.

Oxalsaures Nitranilin, saures: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}N, HO.C_2O_3 + HO.C_2O_3 + aq$. Gelbliche Krystalle, welche sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Nitranilin und Oxalsäure absetzen.

## Methylanilin.

Organische Salzbase. Durch Einwirkung des Brommethyls oder Jodmethyls auf Anilin entstandenes Substitutionsproduct desselben.

Formel: $C_{14}H_9N = C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann).

Eine Mischung von Anilin und Brom- oder Jodmethyl erstarrt schnell zu einer krystallinischen Salzmasse von brom- oder jodwasserstoffsaurem Methylanilin. Bei der Einwirkung des Jodäthyls geräth die Flüssigkeit in so heftiges Sieden, dass ein Theil der sich augenblicklich bildenden Krystallmasse aus dem Gefäfs geschleudert wird (s. auch Aethylanilin).

Aus diesem Salze wird das Methylanilin durch Destillation mit Kali abgeschieden. Es bildet eine durchsichtige, ölartige Flüssigkeit, deren Geschmack und Geruch sich nur wenig von denen des Anilins unterscheiden. Es färbt unterchlorigsaure Salze violett, obwohl weniger intensiv als das Anilin. Das Methylanilin siedet bei 192°, also 10° höher als das Anilin. Die Salze der Base fallen als krystallinische Salzmasse nieder, wenn man das Oel mit den verschiedenen Säuren vermischt. Das oxalsaure Salz krystallisirt leicht, zersetzt sich aber schnell unter Rückbildung von Anilin, während wahrscheinlich oxalsaures Methyloxyd entsteht (?). Durch die leichte Rückverwandlung in Anilin unterscheidet sich das Methylanilin von dem ihm isomeren Toluidin, welches überdies bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch ist und bei 198° siedet. Wenn man die flüchtigen Basen (s. S. 242) als Ammoniak betrachtet, in welchem 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff durch zusammengesetzte Radikale vertreten sind, so lässt sich die Verschiedenheit in der Constitution des Methylanilins und Toluidins durch folgende Formeln graphisch darstellen.

Methylanilin: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N$.



Digitized by

Toluidin $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_{14}H_7 \end{matrix}\right\}N.$

Methylanilin-Platinchlorid: $C_{12}\left\{\begin{matrix} H_6 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}N, HCl + PtCl_2$

fällt als orangegelber krystallinischer Niederschlag, wenn man eine concentrirte chlorwasserstoffsaure Methylanilinlösung mit Platinchlorid versetzt. Es muss eiligst gewaschen und getrocknet werden, denn es zersetzt sich rasch unter Schwärzung. Bei Anwendung alkoholischer Lösungen erhält man sogleich einen schwarzen harzartigen Niederschlag. Dieses Platindoppelsalz löst sich aufserordentlich leicht in Wasser.

## Aethylanilin.

Organische Salzbase. Durch Einwirkung des Bromäthyls oder Jodäthyls auf das Anilin entstandenes Substitutionsproduct desselben.

Formel: $C_{16}H_{11}N = C_{12}\left\{\begin{matrix} H_6 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}N$ (Hofmann).

Vermischt man trocknes Bromäthyl mit wasserfreiem Anilin, so beobachtet man in der Kälte keine Veränderung, allein beim gelinden Erwärmen in einem Apparate, welcher das sich verflüchtigende Bromäthyl dem Anilin zurückführt, erfolgt eine lebhafte Reaction. Die Flüssigkeit erhält sich einige Zeit in freiwilligem Sieden und erstarrt alsdann beim Erkalten zu einer Masse von Krystallen. Lässt man die Mischung der beiden Körper einige Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhält man viel schärfer ausgebildete Krystalle, als durch Erwärmen der Flüssigkeit. In beiden Fällen nimmt die Mischung eine gelblich braune Farbe an; auch die Krystalle sind schwach gelb gefärbt. Ihre Zusammensetzung wechselt je nach den Verhältnissen, in welchen das Bromäthyl mit dem Anilin gemischt worden war. Hatte man einen Ueberschuss von Anilin angewandt, so sind sie prismatisch und bestehen aus reinem bromwasserstoffsaurem Anilin. Herrschte dagegen das Bromäthyl vor, so sind die Krystalle flache vierseitige Tafeln, in der Regel von sehr beträchtlicher Gröfse und enthalten bromwasserstoffsaures Aethylanilin.

Dieselbe Base, Aethylanilin, entweder allein oder mit Anilin vermischt, ist in der Mutterlauge der eben erwähnten Krystalle von bromwasserstoffsaurem Anilin enthalten, während die Flüssigkeit, aus welcher sich das Salz der neuen Base abgesetzt hat, besonders wenn nicht viel Anilin angewandt wurde und die Mischung einige Zeit gestanden hat, beinahe reines Bromäthyl ist, welches nur eine kleine Menge des neuen bromwasserstoffsauren Salzes in Auflösung hält.

Die Einwirkung des Bromäthyls auf das Anilin und die Bildung des Aethylanilins wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht.

$$\underbrace{2\,C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_4H_5Br}_{\text{Bromäthyl}} = \underbrace{C_{12}H_7N, HBr}_{\text{Bromwasserstoffs. Anilin}} + \underbrace{C_{16}H_{11}N}_{\text{Aethylanilin}}.$$

$$\underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_4H_5Br}_{\text{Bromäthyl}} = \underbrace{C_{16}H_{11}N, HBr}_{\text{Bromwasserstoffs. Aethylanilin.}}$$

Das Aethylanilin lässt sich leicht im Zustande der Reinheit erhalten,

Digitized by Google

indem man die Lösung des bromwasserstoffsauren Salzes mit concentrirter Kalilauge versetzt; es begiebt sich alsbald in Gestalt eines braunen Oeles auf die Oberfläche, von welcher es mittelst der Pipette abgehoben wird. Nach dem Trocknen durch Kalihydrat und Rectificiren stellt es eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von hohem Brechungsvermögen dar, welche sich aber an der Luft und selbst schon im Lichte rasch wieder bräunt. Das Aethylanilin hat im Allgemeinen die Eigenschaften der obigen Basen. Von dem Anilin unterscheidet es sich durch einen etwas verschiedenen Geruch, durch einen höheren Siedepunkt und ein etwas geringeres specif. Gewicht. Das Aethylanilin siedet vom Platin aus constant bei 204°, während der Siedepunkt des Anilins 182° ist; das specif. Gewicht der Aethylbase ist 0,954° bei 18°, das des Anilins wurde bei 16° zu 1,020 gefunden Das Aethylanilin zeigt nicht die characteristische Reaction mit unterchlorigsaurem Kalk, welche dem Anilin angehört. Seine Säurelösung färbt Tannenholz und Hollundermark gelb, obwohl weniger intensiv als Anilin; trockne Chromsäure entflammt die Base wie das Anilin.

Die Salze des Aethylanilins sind in hohem Grade löslich, besonders im Wasser; jedoch ist kein einziges in wohlausgebildeten Krystallen aus der wässerigen Lösung zu erhalten. Aus Alkohol dagegen, worin sie weniger löslich sind, krystallisiren verschiedene Salze mit grofser Leichtigkeit. Das chlorwasserstoffsaure und oxalsaure Aethylanilin krystallisiren in strahligen Massen, wenn man ihre Lösungen beinahe bis zur Trockne eindampft. Schwefelsaures und salpetersaures Aethylanilin sind bis jetzt noch nicht in fester Form erhalten worden.

Bromwasserstoffsaures Aethylanilin: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N, HBr.$

Das bromwasserstoffsaure Salz ist ebenfalls im Wasser ausserordentlich löslich; beim freiwilligen Verdampfen der Alkohollösung krystallisirt es in prachtvollen Tafeln von beträchtlicher Gröfse und untadelhafter Schönheit. Beim gelinden Erwärmen sublimirt es, wie das Anilinsalz, in schönen Nadeln. Der Einwirkung einer rasch steigenden Hitze ausgesetzt, erleidet es eine bemerkenswerthe Umsetzung. Es verwandelt sich nämlich wieder in Anilin und Bromäthyl zurück; versetzt man das flüssige Destillationsproduct mit Chlorwasserstoffsäure, so löst sich das Anilin auf, während das Bromäthyl als schweres Oel zu Boden sinkt.

$$\underbrace{C_{16}H_{11}N, HBr}_{\text{Bromwasserstoffs. Aethylanilin}} = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_4H_5Br}_{\text{Bromäthyl.}}$$

Vergeblich hat man das bromwasserstoffsaure Anilin nach der Gleichung

$$\underbrace{C_{12}H_7N, HBr}_{\text{Bromwasserstoffs. Anilin}} = NH_3 + \underbrace{C_{12}H_5Br}_{\text{Bromphenyl}}$$

zu spalten gesucht; selbst beim raschen Erhitzen sublimirt dieses Salz unverändert.

Aethylanilin-Platinchlorid: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N, HCl + PtCl_2.$

Dieses Salz unterscheidet sich von dem entsprechenden Anilinsalz durch seine ausserordentliche Löslichkeit. Auf Zusatz von sehr concentrirtem Platinchlorid zu der gesättigten Lösung von chlorwasserstoffsaurem Ae-



Digitized by Google

thylanilin scheidet es sich in Gestalt eines tief orangegelben Oeles aus, welches häufig erst nach einem halben Tage krystallinisch erstarrt. Bei Anwendung mäfsig verdünnter Lösungen krystallisirt das Salz nach Verlauf einiger Stunden in prächtigen, oft Zoll langen Nadeln. Seiner ausserordentlichen Löslichkeit in Wasser und Alkohol halber muss es mit einer Mischung von Alkohol und Aether gewaschen werden, worin der letztere vorherrscht. Es kann bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden. Goldchlorid und Quecksilberchlorid schlagen aus einer Lösung von Aethylanilin gelbe Oele nieder, welche sich rasch zersetzen.

Die Zersetzungsproducte des Aethylanilins sind bis jetzt nur wenig studirt worden.

Die Einwirkung des Broms veranlasst die Bildung zweier krystallinischer Verbindungen, von denen die eine noch basisch, die andere aber indifferent ist. Die letztere scheint dem Tribromanilin zu entsprechen.

Leitet man Cyangas in eine Alkohollösung von Aethylanilin, so setzen sich nach einiger Zeit lange gelbe Prismen ab, welche offenbar Cyanäthylanilin sind: $Cy, C_{16}H_{11}N$, entsprechend dem Cyananilin und Cyanocumidin (s. d. unter Cumidin). Die neue Cyanbase löst sich in verdünnter Schwefelsäure und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak als mehlartiger Niederschlag gefällt. Das chlorwasserstoffsaure Salz ist, wie das entsprechende Cyananilinsalz, in concentrirter Chlorwasserstoffsäure sehr wenig löslich. Es wird in schönen Krystallen erhalten, wenn man die verdünnte Lösung des schwefelsauren Salzes mit starker Salzsäure vermischt. Das Cyanäthylanilin bildet wie das Cyananilin ein sehr lösliches Platindoppelsalz.

Auch gegen Chlorcyan scheint sich das Aethylanilin dem Anilin analog zu verhalten. Dieses Gas wird davon mit Begierde und unter Wärmeentwickelung absorbirt und beim Erkalten erstarrt die Substanz zu einer harzartigen Masse, welche das chlorwasserstoffsaure Salz einer neuen Base, gemischt mit einem indifferenten Oele enthält. Die aus dem salzsauren Salze abgeschiedene Base erweist sich als ein flüchtiges Oel, während das durch die entsprechende Einwirkung des Chlorcyans auf Anilin gebildete Melanilin (s. d.) krystallinisch und nicht ohne Zersetzung flüchtig ist.

Aus einer Mischung von Aethylanilin und Schwefelkohlenstoff entwickelt sich langsam Schwefelwasserstoffgas; allein es scheidet sich nichts Krystallinisches daraus ab. Phosgengas wirkt mit grofser Energie auf das Aethylanilin ein, neben dem chlorwasserstoffsauren Salze bildet sich ein indifferentes Oel.

## Biäthylanilin.

Organische Salzbase. Durch Einwirkung des Bromäthyls oder Jodäthyls auf Aethylanilin erhaltenes Substitutionsproduct des Anilins.

Formel: $C_{20}H_{15}N = C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\2\ C_4H_5\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann).

Die Erscheinungen, welche die Einwirkung des Bromäthyls auf das Aethylanilin darbietet, gleichen denen, welche man in der entsprechenden Behandlung des Anilins beobachtet. Die Reaction ist nur weniger energisch, d. h. ein zweites Wasserstoffäquivalent im Anilin lässt sich weniger leicht entfernen und ersetzen. Bei gewöhnlicher Temperatur verfliefsen 4 — 5 Tage, ehe die Ausscheidung von Krystallen beginnt. Ihre

Digitized by Google

Bildung wird indess durch Anwendung einer mäfsigen Wärme wesentlich beschleunigt. Es ist rathsam, einen Ueberschuss von Bromäthyl anzuwenden, um die Bildung einer einzigen Verbindung zu erzielen. Die Mischung färbt sich lichtgelb und alsdann allmälig braun. Nach Verlauf von 4 — 5 Tagen setzen sich vierseitige Tafeln von beträchtlicher Gröfse und bemerkenswerther Schönheit ab, welche bromwasserstoffsaures Biäthylanilin sind. Die Mutterlauge ist gefärbtes Bromäthyl, welches beim Verdampfen nur geringe Mengen derselben Krystalle hinterlässt.

Die Reindarstellung des Biäthylanilins gleicht derjenigen der vorhergehenden Base, deren physikalische Eigenschaften durch den Eintritt des neuen Aethyläquivalents ebenfalls nur leicht modificirt worden sind. Das specif. Gewicht wurde bei 18° zu 0,939 gefunden, also eine geringe Abnahme, wenn man es mit dem des Aethylanilins (0,943°) vergleicht. Dagegen wurde ein um beinahe 10° höherer Siedepunkt beobachtet. Das Biäthylanilin siedet vollkommen constant bei 213,50. Diese Base unterscheidet sich von dem Aethylanilin überdies dadurch, dass sie, der Luft ausgesetzt, völlig klar und farblos bleibt, — gleicht aber diesem Körper in ihrem Verhalten gegen Fichtenholz und Chlorkalklösung. Das Biäthylanilin erleidet unter dem Einflusse des Bromäthyls eine weitere Veränderung, welche aber von den Reactionen, wodurch die äthylirte und biäthylirte Base entstanden, durchaus verschieden zu seyn scheint. Diese Metamorphose, welche erst nach langer Zeit, bei hoher Temperatur und nur unvollständig erfolgt, ist bis jetzt nicht genauer erforscht worden.

Bromwasserstoffsaures Biäthylanilin: $C_{12}\left\{\begin{matrix} H_5 \\ 2\,C_4H_5 \end{matrix}\right\}N, HBr.$

Es ist ausserordentlich löslich und gleicht in jeder Beziehung den entsprechenden Aethylanilinverbindungen.

Beim gelinden Erwärmen schmilzt dieses Salz und sublimirt wie das entsprechende Anilin und Aethylanilinsalz. Beim raschen Erhitzen verwandelt es sich seiner ganzen Masse nach in ein farbloses Oel, welches überdestillirt und aus einer Mischung gleicher Aequivalente Bromäthyl und Aethylanilin besteht. Nur ein kleiner Theil des Salzes entgeht dieser Zersetzung und condensirt sich nach vollendeter Operation in Gestalt eines silberglänzenden Krystallnetzes, welches sich an den Wänden der Retorte anlegt. Bei der Destillation erhält man also wieder die Bestandtheile, aus denen sich das Salz ursprünglich bildete und welche sich, wenn man sie längere Zeit in Berührung liefse, wieder in bromwasserstoffsaures Biäthylanilin verwandeln würden. Dieses eigenthümliche Verhalten des bromwasserstoffsauren und wahrscheinlich aller Salze der äthylirten Aniline gestattet uns, die verschiedenen Aethyläquivalente aus dem System in derselben Weise herauszuziehen, wie sie hineingeschoben werden.

Biäthylanilin-Platinchlorid: $C_{12}\left\{\begin{matrix} H_5 \\ 2\,C_4H_5 \end{matrix}\right\}N, HCl + PtCl_2.$

Dieses Salz gleicht der entsprechenden Aethylanilinverbindung; es scheidet sich auf Zusatz von concentrirtem Platinchlorid zu chlorwasserstoffsaurem Aethylanilin in Form eines braungelben Oeles aus, welches alsbald zu einer harten Krystallmasse erstarrt. Beim Vermischen mäfsig verdünnter Lösungen setzen sich nach einiger Zeit gelbe, kreuzförmig vereinte Krystalle desselben Salzes ab. Es ist viel weniger löslich in Wasser und Alkohol als das Aethylanilinsalz. Die übrigen Salze des

Digitized by Google

Biäthylanilins sind nicht genauer untersucht; sie gleichen sehr den entsprechenden Aethylanilinsalzen.

## Aethylchloranilin.

Organische Salzbase; durch Einwirkung des Bromäthyls auf Chloranilin (s. d.) gebildet. Sie wird aus dem bromwasserstoffsauren Salze durch Kali ausgeschieden und ihres hohen Siedepunktes wegen nicht durch Destillation, sondern mittelst Aether von dem Bromkalium getrennt. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdampfen eine gelbe ölige Flüssigkeit von starkem Anisgeruche., welche selbst einige Grade unter 0° nicht erstarrt. Die Salze dieser Base sind viel löslicher als die entsprechenden Chloranilinsalze. — Das schwefelsaure und oxalsaure Salz krystallisiren. Das Platinsalz ist ein gelbes, zähes Oel, welches nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Das Aethylchloranilin ist nicht analysirt worden, allein aus seiner Verwandlung in die folgende Verbindung ergiebt sich, dass es nach der Formel: $C_{16}H_{10}ClN = C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N$ zusammengesetzt ist, wie sich auch nach seiner Bildungsweise erwarten liefs.

## Biäthylchloranilin.

Organische Salzbase. Durch Einwirkung des Bromäthyls auf Aethylchloranilin entstandenes Substitutionsproduct des Anilins.

Formel: $C_{20}H_{14}ClN = C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\\2\,C_4H_5\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann).

Darstellung und Eigenschaften dieser Base sind denen des Aethylchloranilins vollkommen analog.

Biäthylanilin-Platinchlorid: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\\2\,C_4H_5\end{matrix}\right\}N, HCl + PtCl_2$.

Dieses Salz wird als ein gelber krystallinischer Niederschlag beim Vermischen des chlorwasserstoffsauren Salzes mit Platinchlorid gefällt.

Wenn man die flüchtigen Basen als Ammoniak betrachtet, in welchem ein Theil oder aller Wasserstoff durch organische Radicale vertreten ist, so folgt aus der Existenz eines Biäthylanilins, — in welchem 1 Aeq. Ammoniakwasserstoff durch Phenyl, 2 andere Aeq. durch Aethyl ersetzt sind, — dass bei der Bildung des Chloranilins nur eine Substitution des Wasserstoffs im Radicale stattfindet.

Die rationellen Formeln des Chloranilins und Biäthylchloranilins werden demnach folgende seyn.

Chloranilin $= \left.\begin{matrix}H\\H\\C_{12}\begin{pmatrix}H_4\\Cl\end{pmatrix}\end{matrix}\right\}N.$

Biäthylchloranilin $= \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_{12}\begin{pmatrix}H_4\\Cl\end{pmatrix}\end{matrix}\right\}N.$

Digitized by Google

## Aethylbromanilin.

Organische Salzbase, welche sich durch Einwirkung des Bromäthyls auf Bromanilin bildet, ist sowohl hinsichtlich der Darstellung als auch hinsichtlich der Eigenschaften dem Aethylchloranilin vollkommen analog.

## Aethylnitranilin.

Organische Salzbase. Durch Einwirkung des Bromäthyls auf Nitranilin entstehendes Substitutionsproduct des Anilins.

Formel: $C_{16}H_{10}N_2O_4 = C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\NO_4\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann).

Das Nitranilin löst sich leicht in Bromäthyl; die Lösung setzt schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch blassgelbe Krystalle von beträchtlicher Gröfse ab. Bei 100° erfolgt die Bildung noch viel schneller. Auf Zusatz eines Alkalis zur wässerigen Lösung dieser Krystalle scheidet sich das Aethylnitranilin in Form eines gelbbraunen Oeles aus, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. In diesem Körper sind die Eigenschaften der Mutterverbindung nur wenig beeinträchtigt. Das Aethylnitranilin hat dieselbe gelbe Farbe wie das Nitranilin, welche es auch mit derselben Leichtigkeit der Haut mittheilt, die aber in den Salzen völlig verschwindet. Diese Salze lösen sich eben so leicht wie die entsprechenden Nitranilinsalze, wenn nicht noch leichter, und zeigen denselben eigenthümlich süfsen Geschmack. Sie krystallisiren erst, wenn man ihre Lösungen beinahe zur Trockne verdampft hat. Das Aethylnitranilin löst sich in Alkohol und Aether, weniger leicht in siedendem Wasser, woraus es beim Erkalten in sternförmig gruppirten Krystallen anschiefst, die man leicht von den langen verfilzten Nadeln unterscheidet, welche die wässerige Lösung des Nitranilins beim Erkalten absetzt.

Aethylnitranilin-Platinchlorid: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\NO_4\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N, HCl +$ $PtCl_2$. Dasselbe wird durch Zusatz von Platinchlorid zu einer sehr concentrirten Lösung der Base in Chlorwasserstoffsäure erhalten. Die Lösung, in welcher ein Ueberschuss von freier Säure zu vermeiden ist, setzt bald blassgelbe Schuppen ab, welche mit kaltem Wasser gewaschen werden müssen.

## Amylanilin.

Organische Salzbase. Durch Einwirkung des Bromamyls auf Anilin entstandenes Substitutionsproduct desselben.

Formel: $C_{22}H_{17}N = C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann).

Eine Mischung von Anilin und Bromamyl setzt nach einigen Tagen sehr regelmäfsige Krystalle von bromwasserstoffsauren Anilin ab. Die Mutterlauge enthält Amylanilin in Bromamyl aufgelöst. Nachdem das letztere abdestillirt ist, wäscht man mit Wasser, welches das bromwasserstoffsaure Anilin auflöst und rectificirt das rückständige Amylanilin. Man kann auch Anilin mit einem Ueberschuss von Bromamyl mehrere Tage in einer verschlossenen Röhre im Wasserbade erhitzen. Man erhält alsdann eine Lösung von bromwasserstoffsaurem Amylanilin in Brom-

Digitized by Google

amyl, aus welchem man nach Entfernung des letzteren die Base mit Kali abscheidet.

Das Amylanilin ist eine farblose ölige Flüssigkeit, welche in ihren Eigenschaften dem Aethylanilin ähnelt. Es hat bei gewöhnlicher Temperatur einen angenehmen Rosengeruch, — eine bei Amylverbindungen seltene Eigenschaft. Beim Erhitzen aber kommt der Fuselgeruch in reichlichem Maafse zum Vorschein. Das Amylanilin siedet bei 258° (238°? d. Rd.), oder $54^0 = 3 \times 18^0$ höher als das Aethylanilin. Dieser Siedepunkt ist characteristisch, da der Eintritt von Amyl den Siedepunkt des Anilins um 44° mehr erhöht als die Einschiebung von 2 Aethyläquivalenten, — während die Formeln der gebildeten Verbindungen nur durch $C_2H_2$ verschieden sind.

Das Amylanilin bildet schön krystallisirte, ziemlich unlösliche Salze mit Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und Oxalsäure. Mit Wasser erhitzt, schmelzen sie und sammeln sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit zu einer klaren Schicht, die nur langsam krystallinisch erstarrt. Diese Salze haben den eigenthümlichen Fettglanz, welcher die krystallinischen Amylverbindungen characterisirt. Das Platinsalz ist eine gelbe salbenartige Masse, welche nur langsam und in der Regel erst nachdem sich ein Theil schon zersetzt hat, krystallisirt.

## Biamylanilin.

Organische Salzbase. Durch Einwirkung des Bromäthyls auf Amylanilin entstandenes Substitutionsproduct des Anilins.

Formel: $C_{32}H_{27}N = C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\2\,C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann).

Eine Mischung von Amylanilin und Bromamyl der Siedetemperatur des Wassers ausgesetzt, erstarrt nach einigen Tagen zu einer krystallinischen Masse von bromwasserstoffsaurem Biamylanilin, welches auf die gewöhnliche Weise rein dargestellt wird.

Das Biamylanilin gleicht in jeder Beziehung dem Amylanilin; sein Siedepunkt liegt zwischen 275° und 280°. Die Salze sind wo möglich noch unlöslicher, als die der vorigen Base. Das Biamylanilin scheint in Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure unlöslich zu seyn; die ölige Schicht, welche sich auf der Oberfläche der Säure ansammelt, besteht aber aus nichts anderem, als dem Salze der Base mit diesen Säuren.

Biamylanilin-Platinchlorid: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\2\,C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}N,HCl + PtCl_2$.

Scheidet sich beim Vermischen von Platinchlorid mit chlorwasserstoffsaurem Biamylanilin als ein gelbes öliges Liquidum aus, welches schnell zu einer ziegelrothen Krystallmasse erhärtet.

## Amyläthylanilin.

Organische Salzbase. Substitutionsproduct des Anilins, welches sowohl durch Einwirkung des Bromäthyls auf Amylanilin als auch des Bromamyls auf Aethylanilin entsteht.

Formel: $C_{26}H_{21}N = C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\C_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}N$ (Hofmann).

Die Bildung erfolgt bei der Temperatur des siedenden Wassers in

Digitized by Google

zwei bis drei Tagen. Die Darstellung dieser Verbindung ist der des Biamylanilins analog.

Das Amyläthylanilin ist eine ölige Flüssigkeit, welche die Eigenschaften der übrigen zu dieser Gruppe gehörenden Körper zeigt. Es siedet bei 262°. Diese Base bildet schön krystallisirende Salze mit Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure. Das bromwasserstoffsaure Salz — gleichviel wie das zu seiner Darstellung verwendete Amyläthylanilin erhalten worden war — lieferte bei der trockenen Destillation Bromamyl und Aethylanilin.

Amyläthylanilin-Platinchlorid: $\mathrm{Cl_{12}}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H_5}\\ \mathrm{C_4\,H_5}\\ \mathrm{C_{10}\,H_{11}}\end{matrix}\right\}\mathrm{N,H\,Cl} +$ $\mathrm{Pt\,Cl_2}$ scheidet sich als eine orangegelbe salbenartige Masse aus, welche rasch krystallisirt. Dieses Salz schmilzt im Wasserbade, ohne sich zu zersetzen.

## Methyläthylanilin.

Wenn man Aethylanilin mit Jodmethyl behandelt, so bildet sich ein dem Amyläthylanilin analoges gemischtes Substitutionsproduct des Anilins in Verbindung mit Bromwasserstoffsäure. Durch Zusatz von Kali erhält man eine dem Methylanilin ähnliche Base, welche mit den Säuren Salze von ausserordentlicher Löslichkeit bildet.

Selbst das Platinsalz scheidet sich erst aus sehr concentrirten Lösungen und alsdann nur in öliger Form aus. Es ist keine Verbindung des Methylanilins analysirt worden, allein man kann nicht zweifeln, dass es nach der Formel $\mathrm{C_{18}\,H_{13}\,N}$ zusammengesetzt. Es ist also dem Cumidin isomer. Die Verschiedenheit in der Constitution lässt sich durch folgende Formeln andeuten:

$$\text{Cumidin} = \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{C_{18}\,H_{11}}\end{matrix}\right\}\mathrm{N.}$$

$$\text{Methyläthylanilin} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2\,H_3}\\ \mathrm{C_4\,H_5}\\ \mathrm{C_{12}\,H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{N.}$$

## Cyananilin.

Organische Salzbase. Formel: $\mathrm{C_{14}H_7N_2} = \mathrm{Cy.C_{12}H_7N}$, von Hofmann entdeckt. Ein den vorigen Verbindungen entsprechendes Substitutionsproduct des Anilins, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Cyan vertreten ist, hat bis jetzt für sich noch nicht erhalten werden können. Cyan und Anilin vereinigen sich vielmehr ohne Wasserstoffausscheidung zu einer neuen Basis von obiger Zusammensetzung.

Wird eine alkoholische Lösung von Anilin (1 Theil Anilin nnd 5 bis 6 Theile Weingeist) mit Cyangas gesättigt, so hat sich im Verlauf von 12 Stunden ein krystallinischer Absatz gebildet, und der Geruch des Cyans dem der Blausäure Platz gemacht. Der krystallinische Absatz ist ein Gemenge mehrerer Verbindungen. Er wird ein oder zwei Mal mit Alkohol gewaschen und dann in verdünnter Schwefelsäure gelöst, welche je nach der Dauer der Einwirkung des Cyangases eine kleinere oder grössere Menge eines rothen krystallinischen Pulvers zurücklässt.

Digitized by Google

Die schwefelsaure Lösung liefert beim Sättigen mit Ammoniak einen schwach gelben, mehlartigen Niederschlag, welcher sich nach dem Auswaschen durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in farblose Krystallschuppen von reinem Cyananilin verwandelt.

Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Cyananilin in farblosen, geruch- und geschmacklosen dünnen Krystallblättern, welche den Glanz des metallischen Silbers besitzen. Die geringe Löslichkeit derselben verhindert die Bildung gröfserer, regelmäfsiger Krystalle. Eben so schwer löslich, wie in Alkohol, ist das Cyananilin in Aether, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff, Benzol, fetten und ätherischen Oelen. In Wasser ist es ganz unlöslich. Die Base ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Beim Erwärmen schmilzt sie zwischen 210° und 220° C. zu einem gelben Oele, welches beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die geschmolzene Masse ist schwerer als Wasser, während die Krystalle auf Wasser schwimmen. Erhitzt man einige Grade über den Schmelzpunkt, so erfolgt eine vollkommene Zersetzung, die Masse bräunt sich und verkohlt, während Anilin und Cyanammonium entweichen, welche mechanisch einige feine Krystalle von Cyananilin mit überreifsen. Eben so wenig als für sich, lässt sich die Base in einem Strome Wasserdampf verflüchtigen. Die Lösungen des Cyananilins sind vollkommen neutral. Die dem Anilin eigenthümlichen Reactionen, welche auch noch der abgeleiteten Chlor- und Brombase angehören, sind in dem Cyananilin nicht mehr wahrnehmbar. Fichtenholz nimmt keine gelbe Farbe in den sauren Lösungen der Base an; eben so sind unterchlorigsaurer Kalk und verdünnte Chromsäurelösung ohne Einwirkung.

Von den Zersetzungen des Cyananilins ist bis jetzt nur die Einwirkung der Säuren gründlich untersucht worden. Wird eine Lösung von Cyananilin in verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure einige Zeit erwärmt, so schlägt sich auf Zusatz von Kali oder Ammoniak kein Cyananilin mehr nieder; statt dessen scheidet sich Anilin ab, und es entwickelt sich Ammoniak. Neben Anilin und Ammoniak treten noch drei andere Körper als Zersetzungsproducte des Cyananilins durch Säuren auf, nämlich Oxamid, Oxanilid (s. d. S. 223) und Oxamid-Oxanilid (s. d. S. 223). Man erhält diese drei Substanzen, wenn man die chlorwasserstoffsaure Lösung des Cyananilins auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, in Gestalt eines weifsen Krystallgemenges, welches sich nur mit Schwierigkeit scheiden lässt. Durch Behandlung der Krystallmasse mit siedendem Wasser bleibt Oxanilid zurück, welches aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt werden muss. Die wässerige Lösung zur Trockne verdampft und mit Alkohol behandelt, lässt Oxamid zurück, während sich Oxamid-Oxanilid auflöst. Die folgenden Gleichungen veranschaulichen die Bildung dieser Substanzen:

$$\underbrace{Cy, C_{12}H_7N}_{\text{Cyananilin}} + 2\,HO = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{NH_2, C_2O_2}_{\text{Oxamid}}$$

$$\underbrace{Cy, C_{12}H_7N}_{\text{Cyananilin}} + 2\,HO = \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak}} + \underbrace{C_{12}H_6N, C_2O_2}_{\text{Oxanilid}}$$

$$2\,(\underbrace{Cy, C_{12}H_7N}_{\text{Cyananilin}}) + 4\,HO = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak}} + \underbrace{NH_2, C_2O_2 + C_{12}H_6N, C_2O_2}_{\text{Oxamid-Oxanilid.}}$$

Digitized by Google

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure verwandelt sich das Cyananilin unter Entwickelung von gleichen Volumen Kohlensäure und Kohlenoxyd in ein Gemenge von Sulfanilidsäure (s. d. S. 234) und schwefelsaurem Ammoniak.

$$\underbrace{Cy,C_{12}H_7N}_{\text{Cyananilin}} + 3\,(HO.SO_3) + HO = CO_2 + CO + \underbrace{C_{12}H_7NS_2O_6}_{\text{Sulfanilidsäure}} + NH_4O.SO_3.$$

Beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sich Ammoniak und Anilin. Gleichzeitig entweicht Wasserstoff, während kohlensaures Kali zurück bleibt.

$$\underbrace{Cy,C_{12}H_7N}_{\text{Cyananilin}} + 4\,HO + 2\,KO = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + NH_3 + H + 2\,(KO.CO_2).$$

Durch die Einwirkung des Broms im Ueberschuss auf Cyananilin entsteht neben andern Producten Tribromanilin (s. d. S. 252).

Cyananilinsalze. Die Darstellung der Salze des Cyananilins bietet einige Schwierigkeiten. Die Base erleidet nämlich durch längere Berührung mit Säuren eine eigenthümliche Veränderung, indem sich das Cyan, seiner Neigung gemäfs, mit den Elementen des Wassers umsetzt, und Anilin frei wird. Die Constitution der Cyananilinsalze ist die der Salze des Anilins. Sie sind in der That Anilinsalze, denen sich einfach die Elemente des Cyans zugesellt haben. Indessen gelingt es nicht, ein Cyananilinsalz durch Einwirkung von Cyangas auf die alkoholische Lösung eines Anilinsalzes zu erhalten. Salpetersaures Anilin wird unter diesen Umständen nicht verändert, während eine Alkohollösung des chlorwasserstoffsauren Salzes dadurch eine Reihe eigenthümlicher Veränderungen erleidet.

Chlorwasserstoffsaures Cyananilin: $Cy,C_{12}H_7N,HCl$. Das Cyananilin ist beinahe unlöslich in concentrirter Chlorwasserstoffsäure; in verdünnter löst es sich mit Leichtigkeit, allein aus dieser Lösung kann das chlorwasserstoffsaure Salz durch Abdampfen nicht erhalten werden. Die Krystalle, welche nach dem Abdampfen verdünnter Lösungen sich absetzen, enthalten kein Cyananilin mehr, sie sind ein Gemenge verschiedener oben erwähnter Zersetzungsproducte, denen, war die Lösung nicht verdünnt, Spuren von Cyananilin beigemengt seyn können, und unter welchen stets Anilocyansäure (s. d. S. 216) durch ihren höchst eigenthümlichem Geruch leicht kenntlich auftritt. Das chlorwasserstoffsaure Salz lässt sich aber leicht auf folgende Weise darstellen: Man löst Cyananilin in siedender, verdünnter Chlorwasserstoffsäure und versetzt die heifs filtrirte gelbe Lösung mit dem gleichen Volum rauchender Salzsäure, worauf die Flüssigkeit sich wieder entfärbt und nach wenigen Augenblicken eine reichliche Menge farbloser Krystalle absetzt. Diese Krystalle, einige Male mit Chlorwasserstoffsäure, dann mit Aether gewaschen, stellen das Salz im Zustande der Reinheit dar. Es ist löslich in Wasser und Alkohol und kann nur mit beträchtlichem Verluste aus diesen Flüssigkeiten umkrystallisirt werden. Die wässerige Lösung hat einen sehr süfsen Geschmack und wird von Chlorwasserstoffsäure so vollkommen niedergeschlagen, dass das Filtrat kaum mehr von Kali gefällt wird. Wird die Lösung dieses Salzes mit Anilinwasser versetzt, so scheidet sich sogleich das Cyananilin ab, ein Beweis, dass die basischen Eigen-

Digitized by Google

schaften des Anilins durch den Eintritt des Cyans geschwächt worden sind. Trocken lässt sich das chlorwasserstoffsaure Salz ohne Veränderung aufbewahren, allein bei Gegenwart von Feuchtigkeit zersetzt es sich schnell; es wird unlöslich im Wasser und ist zum grofsen Theil in andere Körper verwandelt.

Cyananilin-Platinchlorid: $Cy, C_{12}H_7N, HCl + PtCl_2$. Eine verdünnte Lösung von chlorwasserstoffsaurem Cyananilin wird von Platinchlorid nicht gefällt. Vermischt man aber eine siedend gesättigte Auflösung von Cyananilin in ziemlich starker Chlorwasserstoffsäure mit einer concentrirten Platinlösung, so erhält man beim Erkalten eine schöne Krystallisation orangegelber Nadeln, welche nur mit Aether gewaschen zu werden brauchen. Diese Nadeln sind löslich in Wasser und Alkohol, allein sie lassen sich aus dieser Flüssigkeit nicht umkrystallisiren. Die Lösung dieses Salzes zersetzt sich eben so leicht, wie die der einfachen Cyananilinsalze. Neben andern Producten (s. Zersetzungen des Cyananilins durch Säuren) bildet sich Anilin-Platinchlorid und Ammonium-Platinchlorid.

Cyananilin-Goldchlorid: $Cy, C_{12}H_7N, HCl + Au_2Cl_3$, wird als orangegelber Niederschlag erhalten, wenn man eine alkoholische oder chlorwasserstoffsaure Lösung von Cyananilin mit Goldchlorid fällt. In letzterem Falle darf die Lösung keinen grofsen Ueberschuss von freier Säure enthalten. Die Goldverbindung ist löslich in Aether; beim Abdampfen dieser Lösung erhält man aber meist ein Gemenge von Cyananilin-Goldchlorid, Anilin-Goldchlorid und Ammonium-Goldchlorid neben andern Producten.

Bromwasserstoffsaures Cyananilin: $Cy, C_{12}H_7N, HBr$, gleicht in jeder Beziehung dem chlorwasserstoffsauren Salze.

Jodwasserstoffsaures Cyananilin. Gleicht den beiden vorhergehenden Salzen, wird aber in Berührung mit der Luft schon nach einigen Augenblicken unter Abscheidung von Jod zerlegt.

Salpetersaures Cyananilin: $Cy, C_{12}H_7N, HO.NO_5$. Das Cyananilin löst sich leicht in siedender verdünnter Salpetersäure, beim Abkühlen schiefst das salpetersaure Salz in langen weifsen Nadeln an, welche man, ohne Zersetzung befürchten zu müssen, mit siedendem Wasser umkrystallisiren kann. Dieses Salz ist wenig löslich in kaltem Wasser, noch weniger in Alkohol und Aether.

## Melanilin.

Organische Salzbase, von Hofmann entdeckt.

Formel: $C_{26}H_{13}N_3 = C_{12}H_7N, C_{12}H_6N, Cy$.

Das Melanilin kann als eine gepaarte Base angesehen werden, worin sich 1 Aeq. Anilin mit 1 Aeq. Cyananilid vereinigt hat, eine Vorstellungsweise, welche in der obigen Formel angedeutet ist. — Der Name Melanilin ist von Melamin hergeleitet, mit dem diese Anilinbase eine gewisse Analogie darbietet.

Das Melanilin entsteht durch Einwirkung von wasserfreiem gasförmigen Chlorcyan (auch Bromcyan) auf wasserfreies Anilin:

$$\underbrace{2\,C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + CyCl = \underbrace{C_{26}H_{13}N_3, HCl}_{\text{chlorwasserstoffs. Melanilin.}}$$

Digitized by Google

Man leitet Chlorcyangas [1]) (aus Cyanquecksilber dargestellt und mit Chlorcalcium getrocknet) in wasserfreies Anilin; sogleich giebt sich durch beträchtliche Temperaturerhöhung eine lebhafte Reaction zu erkennen, das Gas wird begierig verschluckt, die Flüssigkeit nimmt eine dunkle Färbung an und verdickt sich nach und nach zu einer krystallinischen Masse (chlorwasserstoffsaures Anilin), deren zunehmende Consistenz dem Gase bald den Weg versperrt, weshalb man sie durch Erwärmen eine Zeit lang geschmolzen erhalten muss, um die Einwirkung des Gases zu vollenden. Lässt man, wenn kein Gas mehr absorbirt wird, erkalten, so findet man jede Spur von krystallinischer Structur verschwunden; das Anilin hat sich in eine feste, durchsichtige, schwach braune Substanz verwandelt, welche sehr hartnäckig an den Wänden des Gefäfses anklebt. Diese harzige Masse, welche fast ganz aus chlorwasserstoffsaurem Melanilin besteht, löst sich, wenn die Behandlung lange genug fortgesetzt worden ist, beinahe vollständig in Wasser. In der Regel bleiben einige braune, in Säuren unlösliche Oeltropfen auf dem Filter zurück; die Lösung wird durch Sieden und durch Zusatz von ein wenig Chlorwasserstoffsäure beschleunigt. Ammoniak, oder besser Kalilösung, scheidet aus der filtrirten Flüssigkeit eine blendend weifse, zähe Substanz, welche nach einigen Augenblicken krystallinisch erstarrt. War die Einwirkung des Chlorcyans unvollkommen, so erfolgt dieses Festwerden nur allmälig, indem der ausgeschiedenen Base unverändertes Anilin beigemischt ist. Um das auf diese Weise erhaltene rohe Melanilin zu reinigen, wird es mit kaltem Wasser gewaschen und nach der Entfernung des Chlorkaliums aus einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Alkohol ein bis zwei Mal umkrystallisirt. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt die Base in weifsen Platten von vollkommner Reinheit.

Wendet man bei der Darstellung des Melanilins nicht völlig entwässertes Anilin oder unvollkommen getrocknetes Chlorcyan an, so bildet sich neben dem Melanilin noch ein anderes indifferentes Zersetzungsproduct, Carbamid-Carbanilid (Carbamid-Anilocarbamid) (s. d. S. 219), welches indessen bei der Ausfällung des Melanilins mittelst Kali oder Ammoniak in der Mutterlauge bleibt. Durch die Einwirkung einer wässerigen Lösung von Chlorcyan (wie man sie z. B. durch Einleiten von Chlor in wässerige Blausäure erhält) auf Anilin, bilden sich nur sehr geringe Mengen von Melanilin, während der andere Körper als Hauptproduct auftritt.

Das Melanilin stellt im Zustande der Reinheit weifse, harte, zerreibliche Krystallblättchen dar, welche, feucht der Luft ausgesetzt, leicht einen Stich ins Röthliche erhalten. Die Krystalle sind vollkommen geruchlos, haben aber, besonders in alkoholischer Lösung, einen bittern Geschmack, der eine Zeitlang haftet. Sie schmelzen bei etwa 120 — 130° zu einem schwach gefärbten Oele, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt; erhitzt man sie aber bis 140 — 150°, so tritt eine Zersetzung ein, indem farbloses Anilin überdestillirt, während eine durchsichtige, schwach braun gefärbte amorphe Masse in der Retorte zurückbleibt. Die Krystalle schwimmen auf Wasser, aber in geschmolzenem Zustande sinkt die Base unter.

---

[1]) Um bei diesem Versuche den Contact des auf die Dauer unerträglichen Chlorcyangases zu vermeiden, lässt man am besten das Gas vermittelst eines Aspirators langsam durch das zu sättigende Anilin saugen, indem der Luft durch eine fein ausgezogene Röhre Eintritt in die mit dem Gase gefüllte Flasche gestattet wird.

Digitized by Google

Das Melanilin ist nur wenig löslich in kaltem Wasser, in siedendem löst sich eine etwas gröfsere Menge, welche beim Erkalten in kleinen Blättchen herauskrystallisirt. Aether und Alkohol lösen die Base leicht, eben so Methyloxydhydrat, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fette und ätherische Oele. Aus einer siedenden Mischung von Wasser und Alkohol, in welcher letzterer vorwaltet, krystallisirt das Melanilin am schönsten. Es setzt sich nämlich beim langsamen Erkalten in dünnen, breiten Nadeln ab. Das Melanilin hat kaum eine Reaction auf Pflanzenfarben. Curcumapapier wird nicht verändert und nur empfindlichstes Lackmuspapier wird schwach gebläut. Die Lösungen seiner Salze ertheilen dem Fichtenholze eine gelbe Farbe; sie erleiden durch Chromsäure nicht die eigenthümliche Veränderung, welche die Anilinsalze charakterisirt. Man kann eine Melanilinlösung mit verdünnter Chromsäure zum Sieden erhitzen, ohne dass eine bemerkliche Reaction erfolgt; erst bei fortgesetztem Erhitzen zerfällt die Base nach und nach in andere Producte. Auch mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Kalk entsteht keine violette Färbung wie beim Anilin.

Durch die Einwirkung der Wärme wird das Melanilin in eine harzartige Masse verwandelt, während sich Anilin, und beim stärkeren Erhitzen auch Ammoniak entwickelt. Der Rückstand hat je nach der Temperatur bei der Darstellung eine verschiedene Zusammensetzung. Lässt man dieselbe nicht über 170° steigen, so entwickelt sich nur wenig Ammoniak, die Bildung einer kleinen Menge lässt sich indessen kaum vermeiden. Der Rückstand ist alsdann eine lichtgelbe, harzige, spröde Masse, welche in Wasser unlöslich ist und sich in Alkohol schwierig zu einer langsam filtrirenden Flüssigkeit löst. Sie wird auch von concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, — aus dieser Lösung schlägt Wasser weifse Flocken nieder, welche aber von der ursprünglichen Verbindung verschieden zu sein scheinen. Die Analyse des Rückstandes und die Bestimmung des Verlustes, welchen das Melanilin beim Erhitzen erleidet, führten zu der Formel $C_{54}H_{25}N_7$, obwohl die Analysen gewisse Abweichungen zeigen, die indessen von der nicht zu vermeidenden Ammoniakentwickelung herrühren mögen. Hiernach liefse sich der Melanilin-Rückstand als eine Verbindung von Anilin-Mellan mit 3 Aeq. Anilin betrachten.

$$C_{54}H_{25}N_7 = C_{18}H_4N_4 + 3\,C_{12}H_7N$$

3 Melanilinatome verlieren demnach bei jenem Process 2 Aeq. Anilin.

$$3\,C_{26}H_{13}N_3 - 2\,C_{12}H_7N = C_{54}H_{25}N_7.$$

Diese Betrachtungsweise der Umwandlung des Melanilins wird durch das Verhalten des Melams (s. d.) und des Chlorcyananilids (s. d. S. 227) in der Wärme unterstützt (s. auch Bicyanomelanilin S. 276).

Behandlung mit Chlorwasser verwandelt es in chlorwasserstoffsaures Bichloromelanilin (s. d. unten), ein Ueberschuss erzeugt indifferente harzartige Körper, welche noch nicht analysirt worden sind. — Mit einer geringen Menge Brom bildet sich bromwasserstoffsaures Bibromomelanilin (s. d. unten); durch einen Ueberschuss entstehen indifferente harzartige, Brom enthaltende Körper. — Jod erzeugt keine jodirte Base. Mit einem Ueberschuss von Jod behandelt, verwandelt sich das Melanilin in eine braune harzartige Materie. — Salpetersäure veranlasst, je nach der Dauer ihrer Einwirkung, die Bildung von Binitromelanilin (s. d. unten) Quadrinitromelanilin (?) oder Pikrinsalpetersäure. — Durch Einleiten von

Digitized by Google

Cyan auf eine Melanilinlösung bildet sich Bicyanomelanilin (s. d. unten). — Concentrirte Schwefelsäure bildet mit Melanilin eine gepaarte Schwefelsäure, die, wie es scheint, die merkwürdige Zusammensetzung $C_{26}H_{13}N_3S_4O_{12}$ hat, welche krystallisirt und mit allen Basen lösliche Salze bildet. — Beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt es Ammoniak und Anilin, während kohlensaures Kali zurückbleibt.

$$\underbrace{C_{26}H_{13}N_3}_{\text{Melanilin}} + 4\,HO + 2\,KO = \underbrace{2\,C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + NH_3 + 2\,(KO.CO_2).$$

Durch längere Behandlung mit alkoholischer Schwefelkohlenstofflösung verwandelt sich das Melanilin in Sulfocarbanilid (s. d. S. 221) und freie Schwefelcyanwasserstoffsäure.

**Melanilinsalze.** Das Melanilin löst sich sehr leicht und unter schwacher Wärmeentwickelung in allen Säuren auf und bildet mit den meisten wohl krystallisirbare, farblose oder schwach geröthete Salze. Die Melanilinsalze von neutraler Zusammensetzung haben keine Reaction auf geröthetes Lackmuspapier. In ihrer Constitution sind sie denen des Ammoniaks vollkommen analog. Ihre Lösungen, welche sämmtlich einen intensiv bitteren Geschmack besitzen, werden von Ammoniak, vollständiger von Kali und Natron zerlegt, indem sich die Base als blendend weifser, schnell krystallisirender Niederschlag aussondert. Auch die kohlensauren Alkalien fällen das Melanilin unter Entwickelung von Kohlensäure. Das Melanilin steht hinsichtlich seiner basischen Eigenschaften dem Anilin sehr nahe, seine Lösung vermag kein Anilinsalz zu zerlegen, eben so wenig aber werden die Melanilinsalze von Anilin zersetzt.

Chlorwasserstoffsaures Melanilin: $C_{26}H_{13}N_3,HCl$ ist von allen Melanilinsalzen das löslichste. Die Lösung der Base in Chlorwassersäure krystallisirt nicht durch freiwilliges Verdampfen an der Luft. Ueber Schwefelsäure oder im Wasserbade trocknet sie zu einem schwach gefärbten, durchsichtigen Gummi ein, welches nur sehr allmälig krystallisirt.

Melanilin-Platinchlorid: $C_{26}H_{13}N_3,HCl + PtCl_2$. In der Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes bewirkt Zusatz von Platinchlorid einen schwach krystallinischen, blassgelben Niederschlag. Das Filtrat liefert nach einiger Zeit undeutliche orangegelbe Krystalle. Niederschlag und Krystalle haben dieselbe Zusammensetzung. Das Platinsalz löst sich in geringer Menge in siedendem Wasser, die Lösung setzt beim Abkühlen gleichfalls die gelben Krystalle ab. Es ist noch weniger löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Melanilin-Goldchlorid: $C_{26}H_{13}N_3,HCl + Au_2Cl_3$. Eine mäfsig verdünnte Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Melanilin trübt sich beim Vermischen mit Goldchlorid und setzt nach kurzer Zeit prachtvolle goldgelbe Nadeln ab. War die Lösung concentrirt, so bewirkt Goldchlorid sogleich einen reichlichen gelben Niederschlag. Das Salz ist schwer löslich in Wasser, etwas löslicher in Alkohol und aufserordentlich löslich in Aether. Schüttelt man den im Wasser vertheilten Niederschlag mit Aether, so erhält man eine tiefgefärbte ätherische Lösung des Salzes, welche auf dem farblosen Wasser schwimmt. Ueberlässt man eine solche Flüssigkeit freiwilliger Verdunstung, so sinkt die ätherische Lösung bei

Digitized by Google

einem gewissen Concentrationsgrade in Gestalt rubinrother Oeltropfen unter und erstarrt auf dem Boden des Gefäfses nach einiger Zeit zu prachtvollen vierseitigen Prismen.

Bromwasserstoffsaures Melanilin: $C_{26}H_{13}N_3, HBr$, ist ebenfalls aufserordentlich löslich, indessen weniger als das chlorwasserstoffsaure Salz und kann ohne Schwierigkeit in schönen, sternförmig vereinten Nadeln krystallisirt erhalten werden. In concentrirter Bromwasserstoffsäure löst es sich weniger als in Wasser.

Jodwasserstoffsaures Melanilin: $C_{26}H_{13}N_3, HI$. Das Melanilin wird durch eine concentrirte Auflösung von Jodwasserstoffsäure in ein gelbes Oel verwandelt, welches zu Boden sinkt und nach einiger Zeit zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Siedendes Wasser löst die Krystalle; beim Erkalten scheiden sich wieder Oeltropfen aus, welche nur allmälig erstarren. Das Salz löst sich gleichfalls in Alkohol. Mit der Luft in Berührung zersetzt es sich schnell, indem die Jodwasserstoffsäure unter Freiwerden von Jod zerstört wird.

Fluorwasserstoffsaures Melanilin. Bildet sich leicht beim Auflösen von Melanilin in verdünnter Fluorwasserstoffsäure. Es kann in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten werden, die aber stets eine röthliche Farbe haben. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol.

Schwefelsaures Melanilin: $C_{26}H_{13}N_3, HO.SO_3$, krystallisirt einige Zeit nach dem Vermischen der Lösungen in rhombischen Blättchen, welche zu Sternen vereinigt sind. Die Krystalle sind ziemlich schwer löslich in kaltem, viel leichter löslich in siedendem Wasser. Auch Alkohol und Aether löst sie auf.

Salpetersaures Melanilin: $C_{26}H_{13}N_3, HO.NO_5$. Diese Verbindung krystallisirt unter allen Melanilinsalzen am besten; sie scheidet sich aus siedender Lösung beim Erkalten in Nadeln und zwar so vollständig aus, dass die Mutterlauge nicht mehr von Ammoniak, und von Kali nur schwach getrübt wird. Das Salz ist gleichfalls in heifsem Alkohol, kaum aber in Aether löslich. Es ist luftbeständig, nimmt aber beim Aufbewahren schnell eine rothe Tinte an.

Oxalsaures Melanilin, saures: $C_{26}H_{13}N_3, HO.C_2O_3 + HO.C_2O_3$, wird durch Uebersättigung der Base mit Oxalsäure erhalten und gleicht im Aeufsern vollkommen dem schwefelsauren Salze. Die Krystalle sind in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, in der Siedhitze lösen sie sich leicht; in Aether sind sie fast unlöslich. Beim Erhitzen entwickelt dieses Salz Kohlensäure und Kohlenoxyd, es destillirt Anilin, begleitet von dem durchdringenden Geruch der Anilocyansäure (s. d. S. 115). Gegen Ende der Operation legen sich grofse strahlige Krystalle von Carbanilid in dem Hals der Retorte an und es bleibt ein durchsichtiger, harzartiger Rückstand, ähnlich dem, welchen man beim Erhitzen des Melanilins erhält.

Melanilin-salpetersaures Silberoxyd: $2\,C_{26}H_{13}N_3, AgO.NO_5$. Weifser Niederschlag, erhalten durch Vermischen einer alkoholischen Melanilinlösung mit salpetersaurem Silberoxyd, der sich schnell in Form einer harzartigen Masse an den Wänden des Gefäfses anlegt. Man

Digitized by Google

erhält dieselbe Verbindung in harten abgerundeten Krystalldrusen, wenn man alkoholische Lösungen von Melanilin und salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Die Flüssigkeit bleibt einige Stunden klar und setzt alsdann die Verbindung langsam ab.

### Aus dem Melanilin abgeleitete Salzbasen.

## Bichloromelanilin.

Organische Salzbase; durch Einwirkung von Chlor auf Melanilin gebildetes Substitutionsproduct desselben. Formel: $C_{26}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\Cl_2\end{matrix}\right\}N_3$. — Hofmann.

Zu ihrer Darstellung bedient man sich am besten einer Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Melanilin und versetzt sie nach und nach mit kleinen Portionen Chlorwasser, bis zuletzt ein Zeitpunkt eintritt, wo die durch Vermischen mit Chlorwasser jedes Mal sich trübende Flüssigkeit nach dem Unschütteln nicht wieder klar, der ausgeschiedene harzartige Körper nicht wieder aufgelöst wird. Die davon abfiltrirte und bis zur Krystallhaut abgedampfte Lösung setzt beim Abkühlen sternförmig vereinte weifse Krystallnadeln ab. War zu weit abgedampft worden, so scheidet sich ein gelbliches Oel aus, welches bald krystallinisch erstarrt. Diese Krystalle sind chlorwasserstoffsaures Bichloromelanilin. Aus ihrer wässerigen Lösung schlägt Ammoniak die Base in blendend weifsen Flocken nieder, welche aus Alkohol als harte Krystallblättchen anschiefsen. — Ueber ihr Verhalten beim Erhitzen s. Bibromomelanilin.

Das chlorwasserstoffsaure Bichloromelanilin löst sich leicht in Aether, ziemlich leicht in Alkohol, schwieriger in Wasser. Die alkoholische Lösung, mit Platinchlorid vermischt, setzt das Platindoppelsalz von der Zusammensetzung: $C_{26}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\Cl_2\end{matrix}\right\}N_3, HCl + PtCl_2$ als schön orangegelben, krystallinischen Niederschlag ab, welcher durch Waschen mit Aether rein erhalten werden kann.

## Bibromomelanilin.

Durch Einwirkung von Brom auf Melanilin erhaltene Salzbase. — Formel: $C_{26}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\Br_2\end{matrix}\right\}N_3$. — Hofmann.

Seine Bildung und Darstellung gleicht in jeder Beziehung der des Bichloromelanilins. Aus der erhaltenen chlorwasserstoffsauren Verbindung scheidet es sich auf Zusatz von Ammoniak als weifse Salzmasse aus, welche, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, in schönen weifsen Schuppen anschiefst. Es ist beinahe unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen besitzen einen höchst bittern Geschmack.

Beim Erhitzen verhält es sich dem Melanilin ganz ähnlich; wird nämlich die Temperatur über den Schmelzpunkt der Base gesteigert, so entwickelt sich ein farbloser Dampf, welcher sich im Hals der Retorte zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet und nach einiger Zeit zu einer schwach gelblich gefärbten Krystallmasse erstarrt. Diese letztere ist reines Bromanilin. In der Retorte bleibt eine harzige Masse zurück, von durchaus ähnlicher Beschaffenheit wie der Rückstand, welchen man bei der Destillation des Melanilins erhält. Diese Zersetzung bietet ein beson-



Digitized by Google

deres Interesse, indem sie uns einen Weg zeigt, das Bromanilin (und natürlich auch das Chloranilin) direct aus dem Anilin zu erhalten, obwohl diese Verbindungen leichter aus dem Bromisatin und Chlorisatin dargestellt werden können.

Chlorwasserstoffsaures Bibromomelanilin: $C_{26}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\Br_2\end{matrix}\right\}N_3$, $H\,Br$; krystallisirt in weifsen, gewöhnlich sternförmig vereinigten Nadeln von seidigem Glanze. Beim langsamen Erkalten werden sie nicht selten von der Länge eines Centimeters erhalten. Sie sind schwer löslich in Wasser und schmelzen in einer unzureichenden Menge siedenden Wassers zu einem gelblichen Oele, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Bibromomelanilin-Platinchlorid: $C_{26}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\Br_2\end{matrix}\right\}N_3, H\,Cl + Pt\,Cl_2$. Eine heifse Lösung des vorigen Salzes liefert auf Zusatz einer concentrirten Platinchloridlösung einen orangegelben Niederschlag, der beim Erkalten in prachtvollen goldglänzenden Schuppen krystallisirt. Er ist beinahe unlöslich in kaltem Wasser; in Aether löst er sich wenig, etwas mehr in Alkohol.

## Bijodomelanilin.

Organische Salzbase. — Formel: $C_{26}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\I_2\end{matrix}\right\}N_3$ — Hofmann.

Entsteht durch Einwirkung des gasförmigen Chlorcyans auf Jodanilin. Man leitet einen Strom Chlorcyangas in eine ätherische Lösung von Jodanilin, worauf alsbald ein krystallinischer Niederschlag von chlorwasserstoffsaurem Jodanilin erscheint. Durch längere Behandlung verschwinden diese Krystalle wieder, indem sich das Jodanilin seiner ganzen Masse nach in eine durchsichtige harzartige Materie verwandelt, welche nur allmälig krystallinische Beschaffenheit annimmt. Die Krystallmasse besteht beinahe vollständig aus chlorwasserstoffsaurem Bijodomelanilin. Dieses Salz gleicht in hohem Grade den entsprechenden Verbindungen der chlorirten und bromirten Basen. In Wasser ist es nur wenig löslich, und aus siedender Lösung setzt es sich in Gestalt von öligen Tropfen ab, welche sich, jedoch sehr langsam, in schöne weifse Krystallsterne verwandeln. Ammoniak, oder besser Kali, fällt aus der Lösung dieses Salzes einen weifsen Niederschlag, der aus Alkohol krystallisirt, obwohl weniger deutlich als die correspondirende Chlor- und Brombase, denen das Bijodomelanilin in jeder andern Beziehung gleicht.

Es gelingt nicht, die jodirte Base durch Behandlung von Melanilin mit Jod zu erhalten. Wird die Auflösung des chlorwasserstoffsauren Melanilins mit einem Ueberschusse alkoholischer Jodlösung behandelt, so schlägt sich eine schwarze zähe Masse nieder, während kaum eine Spur eines basischen Productes in Auflösung bleibt. Setzt man nur wenig Jodlösung zu, so erzeugt sich dieselbe harzartige Masse in geringerer Menge; allein die in Lösung bleibende Base ist unverändertes Melanilin.

Bijodomelanilin-Platinchlorid: $C_{26}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\I_2\end{matrix}\right\}N_3, H\,Cl + Pt\,Cl_2$, ist ein gelber Niederschlag, weniger krystallinisch als die Platinsalze der entsprechenden Chlor- und Brombasen.

Digitized by Google

## Binitromelanilin.

Organische Salzbase. Formel: $C_{26}H_{11}N_5O_8 = C_{26}\left\{\begin{matrix} H_{11} \\ 2\,NO_4 \end{matrix}\right\}N_3$. Hofmann. Entsteht durch Einwirkung von Chlorcyan auf Nitranilin und durch Behandlung von Melanilin mit rauchender Salpetersäure. Man lässt Chlorcyangas durch eine ätherische Lösung von Nitranilin streichen, bis der Aether nahezu in dem begleitenden Luftvolum abgedunstet ist; man erhält auf diese Weise einen krystallinischen Rückstand, welcher aus zwei neuen Körpern besteht, denen in der Regel noch unzersetztes Nitranilin beigemengt ist. Wird dieser Rückstand mit einer unzureichenden Menge Wassers zum Sieden erhitzt, so schmilzt er zu einem braunen Oele, welches sich aber in einer beträchtlichen Menge Wassers beinahe völlig löst. Beim Erkalten scheiden sich gelbe Nadeln eines indifferenten Körpers (Carbamid-Nitrocarbanilid s. d. S. 220) ab. Die farblose Lösung enthält das chlorwasserstoffsaure Salz des binitrirten Melanilins. Auf Zusatz von Ammoniak fällt die Base als lebhaft g lber Niederschlag, der nach wenigen Augenblicken krystallinische Beschaffenheit annimmt. Diesen Krystallen kann möglicher Weise noch Nitranilin beigemischt seyn, welches der Zersetzung entgangen ist. Es kann indess leicht durch siedendes Wasser entfernt werden, in welchem das Binitromelanilin vollkommen unlöslich ist.

Dieser Körper kann auch, und selbst mit gröfserer Leichtigkeit, durch directe Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Melanilin erhalten werden. Zu dem Ende wird fein gepulvertes Melanilin in kleinen Portionen in kalte rauchende Salpetersäure eingetragen; es löst sich mit rother Farbe und unter Wärmeentwickelung; wartet man aber jedes Mal die eintretende Reaction ab, so werden hierbei keine salpetrigsauren Dämpfe frei. Diese Operation muss mit Sorgfalt ausgeführt werden, weil bei zu raschem Eintragen des Melanilins unfehlbar eine Verpuffung eintritt. Versetzt man die salpetersaure Lösung mit Wasser, so schlägt sich eine lichtgelb gefärbte, schwach krystallinische Materie nieder, welche salpetersaures Binitromelanilin ist. Man löst dieses Salz in siedendem Wasser und fällt mit Ammoniak, welches eine gelbe harzige Masse niederschlägt, die schnell krystallinische Beschaffenheit annimmt. Die Mutterlauge des salpetersauren Salzes giebt auf Zusatz von Ammoniak ebenfalls noch eine kleine Menge Binitromelanilin.

Das Binitromelanilin, durch Kali oder Ammoniak aus dem chlorwasserstoffsauren Salze abgeschieden, stellt eine schuppig krystallinische Masse dar, welche sich sogleich durch eine weit hellere Farbe von dem Nitranilin unterscheidet. Die Base ist schwer löslich in Alkohol, noch schwieriger in Aether. Aus der alkoholischen Lösung wird sie durch Wasser als eine prachtvolle Krystallmasse gefällt, welche den Glanz des metallischen Goldes besitzt. Die durch Wasser aus der Alkohollösung gefällten Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als kurze flache Nadeln. Die ätherische Lösung giebt bei freiwilligem Verdampfen in engen Gefäfsen etwas gröfsere Krystalle von derselben Form. Das Binitromelanilin ist nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Diese Angaben beziehen sich auf das durch Einwirkung des Chlorcyans auf Nitranilin dargestellte Binitromelanilin. Das mittelst Salpetersäure erhaltene, welches genau dieselbe Zusammensetzung hat, zeigt einige Abweichungen. Weitere Untersuchungen haben die Frage zu entscheiden, ob beide Substanzen identisch sind.



Digitized by Google

Durch Sieden mit rauchender Salpetersäure verwandelt sich das Binitromelanilin in eine hellgelbe Substanz, welche aus der Salpetersäure beim Erkalten in kurzen hellgelben Prismen krystallisirt. Dieser Körper ist unlöslich in Wasser und Alkohol. Mit Kali zusammen gebracht nimmt er eine prachtvolle scharlachrothe Farbe an. Eine Kohlenstoffbestimmung charakterisirt diese Substanz als Quadrinitromelanilin: $C_{26}\left\{\begin{matrix}H_9\\4\,NO_4\end{matrix}\right\}N_3$.

Beim Erhitzen erleidet das Binitromelanilin eine ähnliche Veränderung wie das Melanilin; es entwickelt sich ein gelber Dampf, welcher zu braunen Oeltropfen an den kalten Glaswänden condensirt wird, während in der Retorte eine braune Harzmasse zurückbleibt. Diese Oeltropfen erstarren allmälig; in Säuren gelöst und mit Ammoniak versetzt, erscheint der charakteristische orangegelbe Niederschlag von verfilzten Nitranilinkrystallen.

Das Binitromelanilin bildet mit den meisten Säuren wohl krystallisirte Salze, welche in fester Form sowohl als in Auflösung vollkommen farblos sind.

Chlorwasserstoffsaures Binitromelanilin: $C_{26}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\2\,NO_4\end{matrix}\right\}N_3, H\,Cl$, krystallisirt in glänzenden, breitgedrückten Nadeln oder Blättern, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind, während das entsprechende Nitranilinsalz leicht löslich ist.

Binitromelanilin-Platinchlorid: $C_{26}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\2\,NO_4\end{matrix}\right\}N_3, H\,Cl + Pt\,Cl_2$. Gelber krystallinischer, in Wasser und Alkohol wenig, in Aether unlöslicher Niederschlag, welcher beim Fällen des chlorwasserstoffsauren Salzes mit Platinchlorid entsteht.

Salpetersaures Binitromelanilin: $C_{26}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\2\,NO_4\end{matrix}\right\}N_3, HO.\,NO_5$. Undeutliche Krystallmasse, welche sich nur schwierig in Alkohol löst.

## Bicyanomelanilin.

Schwache organische Base. Formel: $C_{30}H_{13}N_5 = Cy_2, C_{26}H_{13}N_3$. Hofmann. Bildet sich durch Einwirkung des Cyans auf Melanilin, welches sich damit wie das Anilin ohne Ausscheidung von Wasserstoff verbindet. Eine kalt gesättigte Lösung von Melanilin in Alkohol absorbirt eine beträchtliche Menge Cyangases. Ueberlässt man die gesättigte Lösung in verkorkter Flasche sich selbst, so erscheinen bald gelbliche Krystalle von seidigem Glanz, und nach einigen Stunden ist die ganze Flüssigkeit zu einer weichen Krystallmasse erstarrt. Der Geruch nach Cyan ist vollkommen verschwunden, während die Gegenwart von Cyanwasserstoffsäure unverkennbar ist. Das neue Product ist unlöslich in Wasser, löst sich aber ziemlich leicht in siedendem Alkohol. Um es zu reinigen, lässt man die braune Mutterlauge, welche noch andere Producte enthält, abtropfen und krystallisirt die mit Alkohol gewaschene Materie zwei bis drei Mal aus derselben Flüssigkeit um. Die Krystalle setzen sich aus der erkalteten Lösung erst nach einigen Stunden vollständig ab.

Das Bicyanomelanilin bildet im Zustand der Reinheit schwach gelb gefärbte Nadeln. Diese Farbe scheint dem Körper anzugehören,

Digitized by Google

wenigstens lässt sie sich durch wiederholte Behandlung mit Thierkohle nicht entfernen. Es ist, wie die Melanilinproducte im Allgemeinen, nicht ohne Zersetzung flüchtig. Beim Erhitzen entwickelt sich Anilin und Cyanammonium, während eine harzige Materie in der Retorte bleibt, welche in höherer Temperatur verkohlt. In dem Bicyanomelanilin treten die basischen Eigenschaften des Melanilins noch immer hervor, aber viel weniger bestimmt als in den Abkömmlingen des Melanilins, welche durch Substitution entstehen. Die Cyanbase löst sich in verdünnten Säuren schon in der Kälte mit der gröfsten Leichtigkeit; versetzt man eine solche Lösung nach ein paar Augenblicken mit Ammoniak oder Kalilauge, so wird ein weifser Niederschlag gefällt, welcher unverändertes Bicyanomelanilin ist; allein es gelingt nicht, feste Salze dieses Körpers hervorzubringen. Bei der Beschreibung des Cyananilins (s. d.) wurde erwähnt, dass man diese Base nicht lange in saurer Auflösung lassen kann, ohne eine völlige Zersetzung herbeizuführen. Dasselbe Verhalten zeigt in noch entschiedenerer Weise das Bicyanomelanilin. Schon nach wenigen Minuten erstarrt die klare chlorwasserstoffsaure Lösung dieses Körpers zu einem gelben, schwach krystallinischen Pulver, welches keineswegs ein chlorwasserstoffsaures Salz ist; beim Erhitzen erfolgt diese Metamorphose augenblicklich. Löst man Bicyanomelanilin in siedendem Alkohol und setzt einen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure zu, so färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend gelb und beim Erkalten scheiden sich aus der farblosen Lösung prachtvolle weifse Nadeln eines neuen, noch nicht genauer untersuchten Körpers ab. In beiden Fällen enthält die Mutterlauge des neuen Productes reichliche Mengen von Ammoniak.

Melanoximide, Oxamelanile. Zersetzungsproduct des Bicyanomelanilins durch Säuren.

Formel: $C_{30}H_{11}N_3O_4$ (Hofmann).

Zur Darstellung dieser Verbindung wird das oben erwähnte (s. Bicyanomelanilin) gelbe, schwach krystallinische Pulver mit Wasser gewaschen, um das gleichzeitig entstandene Chlorammonium zu entfernen, und alsdann aus Alkohol umkrystallisirt, aus welchem es in gelblichen Krystallen anschiefst, die selten deutlich sind. Häufig scheidet sich diese Verbindung als zähe Harzmasse aus, die nur allmälig erstarrt.

Bei der Einwirkung der Säuren auf das Bicyanomelanilin assimilirt das letztere 4 Aeq. Wasser, während sich 2 Aeq. Ammoniak ausscheiden.

$$\underbrace{C_{30}H_{13}N_3}_{\text{Bicyanomelanilin}} + 4\,HO + 2\,H\,Cl = \underbrace{C_{30}H_{11}N_3O_4}_{\text{Melanoximid.}} + 2\,NH_4Cl.$$

Das Melanoximid lässt sich als saures oxalsaures Melanilin betrachten, aus welchem 4 Aeq. Wasser ausgetreten sind. Im Einklange mit dieser Betrachtungsweise steht das Verhalten dieser Substanz gegen die Alkalien. Sie löst sich nämlich in verdünntem Kali und Ammoniak ohne Zersetzung und wird durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. Sind aber die Alkalien concentrirt, oder hat man eine alkoholische Lösung von Melanoximid angewendet, so erhält man sogleich einen krystallinischen Niederschlag von Melanilin, während Oxalsäure in Lösung geht.

Die Einwirkung der Säuren, z. B. der Chlorwasserstoffsäure auf eine alkoholische Lösung von Melanoximid bewirkt ebenfalls die Rückbildung von Melanilin und Oxalsäure; gleichzeitig tritt aber auch Am-

Digitized by Google

moniak aus, während sich weifse Nadeln desselben Körpers absetzen, der bei ähnlicher Behandlung der Alkohollösung von Bicyanomelanilin (s. d.) entsteht.

Eine sehr bemerkenswerthe Zersetzung erleidet das Melanoximid bei der Einwirkung der Wärme. Erhitzt man die trockne Substanz einige Grade über den Schmelzpunkt, so tritt eine rasche Gasentwickelung ein; das Gas besteht vorzugsweise aus Kohlenoxyd, dem aber in verschiedenen Perioden des Processes Kohlensäure beigemischt ist. Gleichzeitig geht eine kleine Menge Anilocyansäure (s. d. S. 215) über. Gegen das Ende der Operation beschlägt sich der Hals der Retorte mit strahligen Krystallen von Carbanilid. In der Retorte bleibt ein harzartiger, dem Melanilinrückstand ähnlicher, amorpher Körper, welcher je nach der angewendeten Temperatur eine verschiedene Zusammensetzung hat. Die in dieser Reaction auftretenden Verbindungen gehören offenbar verschiedenen Umsetzungsprocessen an. Das Melanoximid und die Anilocyansäure (Anilocarbamid) sind Körper von derselben Ordnung, ersteres saures oxalsaures Melanilin — 4 Aeq. Wasser, letzteres saures kohlensaures Anilin — 2 Aeq. Wasser. Die stürmische Entwickelung von Kohlenoxyd im Beginn der Reaction macht es wahrscheinlich, dass sich das Melanoxamid zuerst momentan in Melanocarbimid verwandelt.

$$\underbrace{C_{30}H_{11}N_3O_4}_{\text{Melanoximid}} - 2\,CO = \underbrace{C_{28}H_{11}N_3O_2}_{\text{Melanocarbimid.}}$$

Das Melanocarbimid würde sich alsdann unter dem weiteren Einfluss der Wärme in ähnlicher Weise metamorphosiren, wie das Melanilin selbst, d. h. 3 Aeq. Melanocarbimid würden sich spalten in Anilocyansäure und eine rückständige Verbindung: $C_{56}H_{23}N_7O_2$.

$$\begin{aligned} 3\,C_{28}H_{11}N_3O_2 &= C_{84}H_{33}N_9O_6 \\ -\,2\,C_{14}H_5NO_2 &= C_{28}H_{10}N_2O_4 \\ &\quad\overline{\qquad\qquad} \\ &\quad C_{56}H_{23}N_7O_2. \end{aligned}$$

Der bei der Destillation des Melanoximids in der Retorte zurückbleibende Körper, welcher in seinem chemischen Verhalten und in seinen physikalischen Eigenschaften dem Melanilinrückstand in hohem Grade gleicht, würde alsdann auch in seiner Zusammensetzung eine gewisse Analogie mit dieser Verbindung zeigen. Sie liefse sich betrachten als eine Verbindung von Anilo-Mellan mit 2 Aeq. Anilin und 1 Aeq. Anilocyansäure.

Melanoximid-Rückstand: $C_{56}H_{23}N_7O_2 = C_{18}H_4N_4 + 2\,C_{12}H_7N + C_{14}H_5NO_2$.

Melanilin-Rückstand: $C_{54}H_{25}N_7 = C_{18}H_4N_4 + 2\,C_{12}H_7N + C_{12}H_7N$.

Die Einwirkung der Wärme auf das Melanoximid liefse sich demnach durch folgende Gleichung repräsentiren.

$$\underbrace{3\,C_{30}H_{11}N_3O_4}_{\text{Melanoximid}} = 6\,CO + \underbrace{2\,C_{14}H_5NO_2}_{\text{Anilocyansäure}} + \underbrace{C_{56}H_{23}N_7O_2}_{\text{Rückstand.}}$$

Diese Gleichung veranschaulicht das Hauptresultat der Metamorphose. Gleichzeitig gehen aber noch mehrere andere Zersetzungen vor sich. Es entwickelt sich Kohlensäure und, besonders gegen das Ende der Operation, wenn die Temperatur sehr hoch steigt, Carbanilid. Diese

Digitized by Google

mögen, theilweise wenigstens, durch die Gegenwart von etwas Feuchtigkeit entstehen, welche eine entsprechende Quantität Anilocyansäure unter Kohlensäureentbindnng in Carbanilid verwandelt.

$$\underbrace{C_{14}H_5NO_2}_{\text{Anilocyansäure}} + HO = \underbrace{C_{13}H_6NO}_{\text{Carbanilid.}} + CO_2$$

Die gröfsere Menge Carbanilid scheint sich aber im letzten Stadium der Destillation zu bilden, indem sich nämlich von dem oben erwähnten Rückstand $C_{56}H_{23}N_7O_2$ die Elemente von 1 Aeq. Anilocyansäure und 1 Aeq. Anilin trennen, welche sich alsbald zu 2 Aeq. Carbanilid verbinden. Der Körqer, welcher nunmehr in der Retorte zurückbleibt, scheint $C_{30}H_{11}N_3$ d. h. ein ähnliches Anilomellan zu seyn, wie das von Laurent beim Erhitzen des Chlorocyananilids (s. d. S. 227) erhaltene.

| | |
|---|---|
| Melanoximid-Rückstand: | $C_{18}H_4N_4 + 2\,C_{12}H_7N + C_{14}H_5NO_2 = C_{56}H_{23}N_7O_2$ |
| 2 Aeq. Carbanilid: | $C_{12}H_7N + C_{14}H_5NO_2 = C_{26}H_{12}N_2O_2$ |
| Laurent's Anilomellan. | $C_{18}H_4N_4 + C_{12}H_7N = C_{30}H_{11}N_5.$ |

Die bei der Zersetzung des Melanoximids durch die Wärme auftretenden mellanartigen Körper haben bei der Analyse gröfsere Abweichungen von den obigen Formeln entsprechenden Werthen geliefert, als dies bei den übrigen Abkömmlingen des Anilins der Fall ist. Die amorphe Beschaffenheit dieser Verbindungen und der Umstand, dass die vorschiedenen Producte, welche sich bei steigender Temperatur bilden, nicht leicht getrennt erhalten werden können, dürften indess diese Abweichungen hinreichend erklären.

In der unten folgenden Tabelle sind die Substitutionsproducte des Anilins zusammengestellt, in denen der basische Character desselben sich erhalten hat. Nur das Trichloranilin und Tribromanilin etc. machen eine Ausnahme. Die Schreibart der Formeln lässt überall das ursprüngliche Ammoniakskelett erkennen. Wenn man die flüchtigen Basen als Ammoniak betrachtet, in denen entweder 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff durch eine entsprechende Anzahl Radicaläquivalente vertreten sind, so lassen sich drei Reihen von Basen unterscheiden. Die erste Reihe, in welcher einfach substituirte Ammoniake vorkommen, könnte man, der Tradition folgend, Amidbasen nennen. Hierher gehört das Anilin mit allen unter ihm stehenden Abkömmlingen. Die zweite Reihe enthält zweifach substituirte Ammoniake; ihr gehören das Methylanilin so wie die unter diesem stehenden Basen an; man könnte sie Imidbasen nennen. Die dritte Reihe endlich umfasst solche Körper, in denen die 3 Aeq. Wasserstoff des Ammoniaks durch Radicale vertreten sind. Dieser Gruppe, welche man als Nitril-Basen bezeichnen könnte, gehören das Methyläthylanilin etc. an,

Das Cyananilin und Melanilin sind conjugirte Amidbasen. Die Melanilingruppe umfasst eine andere Reihe von Substitutionsproducten, welche aber sämmtlich durch secundäre Vertretung von Radicalwasserstoff entstanden sind. Das Bicyanomelanilin ist eine conjugirte Amidbase zweiter Ordnung.

Digitized by Google

## Anilingruppe.

Anilin $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\}N$

Methylanilin $\left.\begin{matrix} H \\ C_2H_3 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\}N$

Aethylanilin $\left.\begin{matrix} H \\ C_4H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\}N$

Methyläthylanilin $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_4H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\}N$

Biäthylanilin $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\}N$

Aethylamylanilin $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_{10}H_{11} \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\}N$

Amylanilin $\left.\begin{matrix} H \\ C_{10}H_{11} \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\}N$

Biamylanilin $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\}N$

Chloranilin $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}\left(\begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix}\right) \end{matrix}\right\}N$

Aethylchloranilin $\left.\begin{matrix} H \\ C_4H_5 \\ C_{12}\left(\begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix}\right) \end{matrix}\right\}N$

Biäthylchloranilin $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_{12}\left(\begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix}\right) \end{matrix}\right\}N$

Bichloranilin $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}\left(\begin{matrix} H_3 \\ Cl_2 \end{matrix}\right) \end{matrix}\right\}N$

Trichloranilin $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}\left(\begin{matrix} H_2 \\ Cl_3 \end{matrix}\right) \end{matrix}\right\}N$

Bromanilin $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}\left(\begin{matrix} H_4 \\ Br \end{matrix}\right) \end{matrix}\right\}N$

Aethylbromanilin $\left.\begin{matrix} H \\ C_4H_5 \\ C_{12}\left(\begin{matrix} H_4 \\ Br \end{matrix}\right) \end{matrix}\right\}N$

Bibromanilin $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}\left(\begin{matrix} H_3 \\ Br_2 \end{matrix}\right) \end{matrix}\right\}N$

Tribromanilin $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}\left(\begin{matrix} H_2 \\ Br_3 \end{matrix}\right) \end{matrix}\right\}N$

Chlorobibromanilin $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cl \\ Br_2 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\}N$

Digitized by Google

Jodanilin $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}\left(\begin{matrix} H_4 \\ I \end{matrix}\right) \end{matrix}\right\} N$

Nitranilin $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}\left(\begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix}\right) \end{matrix}\right\} N$ Aethyl-nitranilin $\left.\begin{matrix} H \\ C_4H_5 \\ C_{12}\left(\begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix}\right) \end{matrix}\right\} N$

Cyananilin $Cy\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N$ Aethyl-cyananilin $\left.\begin{matrix} \\ \\ Cy\left\{\begin{matrix} H \\ C_4H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N \end{matrix}\right.$ (?)

## Melanilingruppe.

Melanilin $C_{26}\ H_{13}\ N_3 = \left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N,\ \left.\begin{matrix} H \\ Cy \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N$

Bichloromelanilin $C_{26}\left\{\begin{matrix} H_{11} \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} N_3 = \left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}\left(\begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix}\right) \end{matrix}\right\} N,\ \left.\begin{matrix} H \\ Cy \\ C_{12}\left(\begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix}\right) \end{matrix}\right\} N$

Bibromomelanilin $C_{26}\left\{\begin{matrix} H_{11} \\ Br_2 \end{matrix}\right\} N_3 = \left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}\left(\begin{matrix} H_4 \\ Br \end{matrix}\right) \end{matrix}\right\} N,\ \left.\begin{matrix} N \\ Cy \\ C_{12}\left(\begin{matrix} H_4 \\ Br \end{matrix}\right) \end{matrix}\right\} N$

Bijodomelanilin $C_{26}\left\{\begin{matrix} H_{11} \\ I_2 \end{matrix}\right\} N_3 = \left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}\left(\begin{matrix} H_4 \\ I \end{matrix}\right) \end{matrix}\right\} N,\ \left.\begin{matrix} H \\ Cy \\ C_{12}\left(\begin{matrix} H_4 \\ I \end{matrix}\right) \end{matrix}\right\} N$

Binitromelanilin $C_{26}\left\{\begin{matrix} H_{11} \\ (NO_4)_2 \end{matrix}\right\} N_3 = \left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}\left(\begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix}\right) \end{matrix}\right\} N,\ \left.\begin{matrix} H \\ Cy \\ C_{12}\left(\begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix}\right) \end{matrix}\right\} N$

Bicyanomelanilin $Cy_2, C_{26}\ H_{13}\ N_3 = Cy, \left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N,\ Cy, \left.\begin{matrix} H \\ Cy \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N$

*H.*

Anilinharnstoff s. Anilide S. 220.

Anilinsäure syn. mit Nitrosalicylsäure, s. d. unter Salicylsäure.

Anilobenzamid, Anilocarbamid, Anilochlorcyanamid, Anilocinnamid, Anilocuminamid, Anilofluosilicamid, Aniloformamid, Anilo-

Digitized by Google

suberamid, Anilosuccinamid, Anilosulfocarbamid, Aniloxamid, Aniloxuramid, s. Benzanilid, Carbanilid, Chlorcyananilid, Cinnanilid, Cumanilid, Fluosilicanilid, Formanilid, Suberanilid, Succinanilid, Sulfocarbanilid, Oxanilid, Oxaluranilid, unter Anilide.

Anilocamphoramidsäure, Anilocarbamidsäure, Anilophtalamidsäure, Anilosuberamidsäure, Anilosuccinamidsäure, Anilosulfamidsäure, Aniloxamidsäure, s. Camphoranilidsäure, Carbanilidsäure, Phtalanilidsäure, Suberanilidsäure, Succinanilidsäure, Sulfanilidsäure, Oxanilidsäure, unter Anilidsäuren.

Anilocamphorimid, Anilophtalimid. Anilosuccinimid, s. Camphoranil, Phtalanil, Succinanil, unter Anile.

Anilocyansäure s. Anile S. 215.

Anilomellan s. Anilide S. 227 und Anilin S. 275 u. 279.

Anilotsäure nennt Piria einen noch nicht näher untersuchten krystallinischen, sauren, stickstoffhaltigen Körper, welchen er durch Einwirkung von Salpetersäure von 24° Baumé auf Salicin erhielt, und der grofse Aehnlichkeit mit der Nitrosalicylsäure besitzen soll. *H. K.*

Anilsäure, Anilsalpetersäure, syn. mit Nitrosalicylsäure, s. d. unter Salicylsäure.

*Animeharz. Man unterscheidet drei Sorten Animeharz: das westindische, das braune amerikanische und das ostindische oder orientalische. Nur über die Abstammung des erstern scheint man im Reinen zu seyn. Es kommt von *Hymenaea Courbaril*, einem in Westindien und Südamerika einheimischen Baume, welcher zu den Cäsalpinieen gehört und unter Umständen auch eine Art Copal liefern soll. Charakteristisch für das westindische Anime ist, dass sich die anfangs gelben, auf dem Bruche glänzenden Stücke nach und nach trüben, matt und undurchsichtig werden, wie arsenige Säure. Der in kaltem Alkohol unlösliche Theil desselben krystallisirt, wenn er sich aus einer kochenden Auflösung in Alkohol absetzt. Laurent fand folgende Zusammensetzung: $C_{40}H_{33}O$ und betrachtet das Harz als ein Hydrat des Radicals, von welchem er Elemi und Euphorbium ableitet $= C_{40}H_{32} + HO$. *Wp.*

Anisal, syn. mit Anisyliger Säure.

Anisamid s. Anisylbioxydamid.

Anisanilid s. Anilide S. 226.

Digitized by Google

**Anishydramid**, Zersetzungsproduct der anisyligen Säure durch Ammoniak. — Von Cahours[1]) entdeckt.

Formel: $C_{48}H_{24}N_2O_6$.

Diese hinsichtlich ihrer Bildungsweise und Zusammensetzung dem Hydrobenzamid (s. d.) und dem sogenannten Salicylimid correspondirende Verbindung wird erhalten, wenn man anisylige Säure mit dem fünffachen Volumen einer gesättigten, wässerigen Ammoniaklösung übergiefst und damit in einem verschlossenen Gefäfse sich überlässt. Nach einiger Zeit sieht man sehr glänzende Krystalle sich darin absetzen, welche sich allmälig vermehren, bis nach einigen Wochen das Oel gänzlich verschwunden und in eine feste krystallinische Masse verwandelt ist. Dieselbe wird, um noch etwas beigemengte, unzersetzte anisylige Säure zu entfernen, zwischen Fliefspapier gepresst und getrocknet. Das Anishydramid bleibt alsdann in schneeweifsen Krystallen rein zurück, welche aus harten, leicht zu pulvernden Prismen bestehen. Es besitzt meist einen schwachen Geruch, den man nur sehr schwer entfernen kann, ist in Wasser unlöslich, löslich in kochendem Alkohol, Aether und gelinde erwärmter, concentrirter Salzsäure, und setzt sich daraus beim Erkalten krystallinisch wieder ab.

Die Bildung des Anishydramids lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{3\,(H\,O\,.\,(C_{14}H_7O_2)\,\widehat{}\,C_2O)}_{\text{anisylige Säure}} + 2\,NH_3 = \underbrace{C_{48}H_{24}N_2O_6}_{\text{Anishydramid.}} + 6\,HO.$$

Wie die Elemente jener Verbindung geordnet sind, lässt sich gegenwärtig eben so wenig mit einiger Sicherheit angeben, als wir eine auch nur einigermaafsen wahrscheinliche Hypothese über die chemische Constitution des Hydrobenzamids und Salicylimids aufzustellen im Stande sind. Auch über ihre chemische Natur befinden wir uns gänzlich im Unklaren. Wir begegnen hier, wie so häufig in der organischen Chemie einer Verdreifachung eines Atomcomplexes, ohne uns von dem inneren Vorgange Rechenschaft geben zu können. *H. K.*

**Anisidide.** Mit dem Namen Anisidid würde diejenige Verbindung zu bezeichnen seyn, welche aus dem Anisidin durch Elimination von 1 Aeq. Wasserstoff hervorgeht, und demnach zu diesem in ähnlicher Beziehung steht, wie das Amid zum Ammoniak, oder das Anilid zum Anilin.

$$\underbrace{(C_{14}H_7O_2)\,\widehat{}\,NH_2}_{\text{Anisidin}} - H = \underbrace{(C_{14}H_6O_2)\,\widehat{}\,NH_2}_{\text{Anisidid}}.$$

Das Anisidid ist eben so wenig wie das Amid in freiem Zustande bekannt, noch sind auch bis jetzt Verbindungen desselben dargestellt, doch leidet es keinen Zweifel, dass sich solche aus dem Anisidin leicht erhalten lassen werden. Nur vom **Nitranisidid** — Nitranisidin minus 1 Aeq. Wasserstoff — sind zwei Verbindungen bekannt, das Benznitranisidid und Cinnnitranisidid Cahours[2]).

---

[1]) Annal. de Chimie et de Phys. 3 sér. T. XIV, pag. 483. Annalen der Chemie, Bd. 56, S. 309.

[2]) Annales de Chimie et de Phys. 3ième sér. T. XXVII, pag. 450.

Digitized by Google

**Benznitranisidid**, Benzoyl-Bioxy-Nitranisidid, *Benzanisidide nitrique.*

Formel: $C_{28}H_{12}N_2O_8 = (C_{14}\left\{\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2)\urcorner NH_2, C_{14}H_5O_2$. oder:

$(C_{12}H_5)\urcorner C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\{}^{n}Sd\end{matrix}\right\}$, worin ${}^{n}Sd = (C_{14}\left\{\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2)\urcorner NH_2$, Nitranisidid.

Dieser indifferente Körper entsteht unter gleichzeitiger Salzsäurebildung, wenn man trockenes Nitranisidin mit Benzoylchlorid (Benzoyl-Bioxy-Chlorid) gelinde erwärmt nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{14}H_5O_2Cl}_{\text{Benzoylchlorid}} + \underbrace{(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2)\urcorner NH_2}_{\text{Nitranisidin}} = \underbrace{(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2)\urcorner NH_2, C_{14}H_5O_2}_{\text{Benznitranisidid.}} + HCl.$$

Nitranisidin und Benzoylchlorid wirken in der Kälte nicht auf einander ein; wenn man aber die Temperatur langsam erhöhet, so tritt bald eine sehr lebhafte Reaction ein, salzsaure Dämpfe entweichen und das Gemisch verwandelt sich beim Erkalten in eine feste Masse. Um daraus das Benznitranisidid abzuscheiden und von dem noch beigemengten Anisidin oder Benzoylchlorid zu trennen, behandelt man dieselbe nach einander mit Wasser, Salzsäure und verdünnter Kalilauge. Das darin unlösliche Benznitranisidid wird darauf noch einige Male mit Wasser gewaschen, und in der möglichst geringen Menge kochenden Alkohols gelöst, woraus es sich beim Erkalten in hellgelben, feinen, gefärbten Nadeln fast völlig wieder abscheidet. Es ist, so gereinigt, vollkommen unlöslich in kaltem und heifsem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol; kochender Alkohol nimmt es in Menge auf, beim Erkalten scheidet es sich in feinen, verfilzten Nadeln wieder ab. Aether, selbst kochender, löst nur wenig davon, und lässt es beim Erkalten als krystallinisches Pulver fallen. — Es schmilzt schon bei gelinder Wärme, stärker erhitzt verflüchtigt es sich. — Concentrirte Schwefelsäure löst es bei schwachem Erhitzen, und färbt sich damit dunkel rothbraun. Ob es sich beim Kochen mit Kalilauge, wie kaum zu bezweifeln ist, in benzoësaures Kali und Nitranisidin zerlegt, ist nicht angegeben.

**Cinnnitranisidid**, Cinnamyl-Bioxy-Nitranisidid, *Cinnanisidide nitrique.* Formel: $C_{32}H_{14}N_2O_8 = (C_{14}\left\{\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2)\urcorner NH_2, C_{18}H_7O_2$ oder

$(C_{16}H_7)\urcorner C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\{}^{n}Sd\end{matrix}\right\}$, worin ${}^{n}Sd = (C_{14}\left\{\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2)\urcorner NH_2$ Nitranisidid.

Entsteht durch Einwirkung von Nitranisidin auf Cinnamylchlorid (Cinnamyl-Bioxy-Chlorid) unter denselben Verhältnissen, wie die vorhergehende Verbindung. Auf gleiche Weise gereinigt, und aus kochendem Alkohol krystallisirt, bildet es kleine, gelbliche Nadeln, welche im Wasser unlöslich, und auch in kaltem Alkohol nur wenig löslich sind. Von kochendem Alkohol wird es in ziemlicher Menge gelöst.

Aehnliche Verbindungen hat **Cahours** durch Behandlung von Cumylchlorid und Anisylchlorid mit Nitranisidin erhalten — nämlich Cumyl-Bioxy-Nitranisidid und Anisyl-Bioxy-Nitranisidid — jedoch nicht näher untersucht. *H. K.*

Digitized by Google

**Anisidin**, organische, flüchtige Salzbase, von Cahours[1]) entdeckt.

Formel: $C_{14}H_9NO_2 = (C_{14}H_7O_2)\ddot{N}H_2$.

Diese Basis entsteht durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium auf Nitranisol (s. d. unter Anisol) unter Abscheidung von Schwefel. Die alkoholische Flüssigkeit wird nach vollendeter Zersetzung bei gelinder Wärme bis zum Viertel ihres Volumens eingedampft, die braune, rückständige Masse mit einem kleinen Ueberschuss an Salzsäure versetzt, und darauf nach Zusatz von Wasser — zur Abscheidung des Schwefels — filtrirt. Die durchlaufende gelbbraune Lösung setzt bei fortgesetztem Verdampfen die chlorwasserstoffsaure Verbindung der Basis in nadelförmigen Krystallen ab. Wird das durch Pressen zwischen Löschpapier gereinigte Salz mit concentrirter Kalilauge vermischt und aus einer Retorte destillirt, so geht die Basis mit den Wasserdämpfen als ein öliger Körper über, welcher beim Erkalten erstarrt.

Die Eigenschaften und Verbindungen des Anisidins sind nicht genauer beschrieben, da die Schwierigkeit, das Nitranisol in gröfseren Quantitäten zu gewinnen, die Darstellung einer gröfseren Menge dieser Substanz verhinderte.

Das chlorwasserstoffsaure Anisidin ist in Wasser und Alkohol löslich, und krystallisirt beim langsamen Verdampfen in feinen farblosen Nadeln. Wird eine concentrirte heifse (alkoholische?) Lösung des Salzes mit einer concentrirten Platinchloridlösung versetzt, so scheidet sich das Platindoppelsalz beim Erkalten in gelben Nadeln aus.

Mit Oxalsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure bildet jene Base ebenfalls krystallisirende Salze.

Das Anisidin unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung vom Toluidin ($C_{14}H_9N$) nur durch 2 Aeq. Sauerstoff, welche es mehr enthält. Betrachtet man das Nitranisol, woraus es entstanden ist, nach der rationellen Formel: $(C_{14}H_7O_2)\ddot{N}O_4$ zusammengesetzt, so kann man sich von seiner Bildung durch folgende einfache Gleichung leicht Rechenschaft geben:

$$\underbrace{(C_{14}H_7O_2)\ddot{N}O_4}_{\text{Nitranisol}} + 6\,NH_4S = \underbrace{(C_{14}H_7O_2)\ddot{N}H_2}_{\text{Anisidin.}} + 6\,NH_3 + 6\,S + 4\,HO$$

Als Substitutionsproducte jener Basis, nämlich als Anisidin, worin 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff durch eben so viele Aequivalente Untersalpetersäure vertreten sind, lassen sich das Nitranisidin und Binitranisidin betrachten. Sie entstehen auf ganz ähnliche Weise, wie das Anisidin, durch Behandlung von Binitranisol und Trinitranisol mit Schwefelammonium. Ob sie direct durch Einwirkung von Salpetersäure auf Anisidin dargestellt werden können, ist nicht angegeben.

## Nitranisidin.

Organische Salzbasis. Formel: $C_{14}H_8N_2O_6 = (C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2)\ddot{N}H_2$.

Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Binitranisol und Schwefelammonium tritt eine lebhafte Reaction ein, unter Absatz einer reichlichen Menge Schwefel. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit, welche das

[1]) Annales de Chimie et de Physique, 3ième sér. T. XXVII, pag. 443 ff.

Digitized by Google

Nitranisidin aufgelöst enthält, wird bei gelinder Wärme bis zum Drittel ihres Volumens eingedampft, darauf mit einem geringen Ueberschuss von Salzsäure versetzt, damit gekocht und filtrirt. Beim Vermischen des Filtrats mit kaustischem Ammoniak scheidet sich die Basis als krystallinischer Niederschlag mit röthlicher Farbe ab. Mehrere Male auf einem Filter mit destillirtem Wasser gewaschen, darauf getrocknet und endlich aus heifsem Alkohol umkrystallisirt, schiefst das Nitranisidin beim langsamen Erkalten der Lösung in langen, granatrothen, stark glänzenden Nadeln an.

Es ist in kaltem Wasser unlöslich, in heifsem ziemlich leicht löslich; diese Lösung gesteht beim Erkalten zu einer dichten Masse. Kochender Alkohol nimmt es in grofser Menge auf und setzt einen grofsen Theil davon beim Erkalten in Krystallen wieder ab. Auch Aether löst es, besonders in der Wärme leicht. Wird die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so schiefst es in langen, orangerothen, nadelförmigen Krystallen an.

Die Bildung des Nitranisidins aus Binitranisol ergiebt sich aus folgender Gleichung:

$$\underbrace{(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\N\,O_4\end{matrix}\right\}O_2)\ddot{N}O_4}_{\text{Binitranisol}} + 6\,\dot{N}H_4S = \underbrace{(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\N\,O_4\end{matrix}\right\}O_2)\ddot{N}H_2}_{\text{Nitranisidin.}} + 6\,\dot{N}H_3 + 6\,S + 4\,HO.$$

Bei gelinder Wärme schmilzt es, und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer strahligen Masse, welche aus langen, feinen Nadeln besteht. Wenn man allmälig etwas stärker erhitzt, so entwickeln sich gelbe Dämpfe, welche sich in den kälteren Theilen des Destillationsgefäfses in gelb gefärbten, feinen Nadeln condensiren. (Es ist nicht angegeben, ob dieselben unverändertes Nitranisidin sind.) — Brom wirkt lebhaft darauf ein, und erzeugt damit eine harzartige Masse, welche keine basischen Eigenschaften mehr besitzt. — Rauchende Salpetersäure zersetzt es ebenfalls, besonders bei gelindem Erwärmen, unter lebhafter Gasentwickelung, und verwandelt es in eine zähe Masse, welche sich nicht mehr in Säuren auflöst; Alkalien ertheilen ihr eine dunkelbraune Farbe. — Ueber das Verhalten des Nitranisidins gegen Benzoyl- und Cinnamylchlorid und die daraus hervorgehenden Nitranisididverbindungen s. Art. Anisidide.

Von den Verbindungen des Nitranisidins sind folgende untersucht:

Chlorwasserstoffsaures Nitranisidin: $(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\N\,O_4\end{matrix}\right\}O_2)\ddot{N}H_2, H\,Cl$, setzt sich aus der Auflösung der Basis in kochender Salzsäure beim langsamen Erkalten in bräunlich gefärbten Nadeln ab. Durch Pressen der Krystalle zwischen Fliefspapier lässt sich ein grofser Theil der braunen Materie entfernen, und wenn man sie darauf noch ein oder zwei Mal umkrystallisirt, so erhält man das Salz in beinahe farblosen, schönen prismatischen Nadeln. Es ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem sehr leicht löslich. — Nitranisidin-Platinchlorid: $(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\N\,O_4\end{matrix}\right\}O_2)\ddot{N}H_2, H\,Cl + Pt\,Cl_2$, setzt sich beim Erkalten der heifs gemischten concentrirten Lösungen beider Salze in hellbraunen Nadeln ab.

Bromwasserstoffsaures Nitranisidin: $(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\N\,O_4\end{matrix}\right\}O_2)\ddot{N}H_2$,

Digitized by Google

H Br, wird wie das vorige Salz gewonnen, und krystallisirt nach sorgfältiger Reinigung auf die vorhin angegebene Weise in beinahe farblosen Nadeln.

Schwefelsaures Nitranisidin: $(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\N\,O_4\end{matrix}\right\}O_2)\ddot{N}H_2, HO.SO_3$,

wird erhalten, wenn man die Basis in gelinde erwärmter, mit ihrem dreifachen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure auflöst, und die bei Anwendung der ungereinigten Basis braunschwarz, bei Anwendung der gereinigten Substanz nur wenig gefärbte Lösung im Wasserbade zur dicken Syrupconsistenz verdampft. Beim Erkalten des syrupartigen Rückstandes erstarrt das schwefelsaure Salz zu einer strahligen, dunkelbraunen Masse, welche, zwischen Fliefspapier gepresst, die färbende Materie fast vollständig verliert, und dann durch Umkrystallisiren im Vacuum über Schwefelsäure ein fast völlig reines, farbloses Product liefert. Es krystallisirt in zarten, seideglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln; ist in Wasser, besonders in ein wenig schwefelsäurehaltigem, leicht löslich.

Salpetersaures Nitranisidin: $(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\N\,O_4\end{matrix}\right\}O_2)\ddot{N}H_2, HO.NO_5$.

Man löst die Basis in Salpetersäure von 1,36 specif. Gewicht, welche man zuvor mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt hat, unter gelinder Erwärmung auf. Da das Salz in kaltem Wasser schwer löslich ist, so scheidet es sich beim Erkalten fast vollständig in bräunlichen Nadeln aus. Man presst dieselben zwischen Fliefspapier, löst sie darauf in heifsem, mit ein paar Tropfen Salpetersäure versetzten Wasser bis zur Sättigung, und lässt langsam erkalten. Das Salz schiefst dabei in prismatischen Nadeln, oft von ziemlich bedeutender Länge, an, die um so gröfser ausfallen, je langsamer die Abkühlung vor sich geht.

## Binitranisidin.

Organische Salzbasis. Formel: $C_{14}H_7N_3O_{10} = (C_{14}\left\{\begin{matrix}H_5\\2\,N\,O_4\end{matrix}\right\}O_2)\ddot{N}H_2$. Entsteht auf die bereits angegebene Weise analog der Bildung des Anisidins und Nitranisidins durch Behandlung von Trinitranisol, (s. d. unter Anisol) mit Schwefelammonium:

$$\underbrace{(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_5\\2\,N\,O_4\end{matrix}\right\}O_2)\ddot{N}O_4}_{\text{Trinitranisol}} + 6\,NH_4S = \underbrace{(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_5\\2\,N\,O_4\end{matrix}\right\}O_2)\ddot{N}H_2}_{\text{Binitranisidin.}} + 6\,NH_3 + 6\,S + 4\,HO.$$

Digerirt man bei gelinder Wärme Trinitranisol mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium, so nimmt die Flüssigkeit eine blutrothe Farbe an, welche bald in tief dunkelbraun übergeht, und gesteht nach einiger Zeit zu einer dichten Masse. Sobald die Einwirkung nachlässt, erhitzt man die Mischung zum Sieden, dampft ohngefähr bis zum Drittel ihres Volumens ab, und versetzt den Rückstand mit einem Ueberschuss von Salzsäure, welche mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist. Nachdem alsdann die schwach saure Flüssigkeit abermals bis zum Kochen erhitzt und kochend filtrirt ist, erhält man eine klare, braun gefärbte Flüssigkeit, welche, mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt, sich trübt und die Basis in dunkelrothen Flocken absetzt. Der Niederschlag,

Digitized by

wiederholt mit destillirtem Wasser gewaschen und darauf im Vacuum oder im Wasserbade getrocknet, besitzt folgende Eigenschaften:

Er bildet ein bald lebhaft rothes bald mehr violett rothes Pulver, je nachdem man zur Fällung eine mehr oder weniger concentrirte Lösung genommen hat, ohne Spur von krystallinischer Beschaffenheit. Wasser löst von dieser Basis bei gewöhnlicher Temperatur nur Spuren, selbst kochendes Wasser nimmt wenig davon auf und färbt sich damit orangegelb. Sie ist gleichfalls in kaltem Alkohol nur wenig löslich, aber ziemlich leicht löslich in kochendem, und setzt sich daraus beim langsamen Erkalten in schwärzlich violetten Nadeln ab, ähnlich den Krystallen des Zinnobers. Aether löst selbst beim Kochen nur wenig davon auf, beim Verdunsten krystallisirt sie in sehr dunkel violetten Nadeln. — Sie schmilzt schon bei mäfsig erhöhter Temperatur, und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse von schwärzlich violetter Farbe.

Das Binitranisidin besitzt im Vergleich zum Nitranisidin und Anisidin nur schwach basische Eigenschaften. Es verbindet sich zwar mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, wenn man die Säuren im Ueberschuss zusetzt, zu krystallisirbaren im Wasser löslichen Salzen, aber diese Salze werden schon durch Wasser zerlegt, und dadurch die Basis in Freiheit gesetzt. Rauchende Salpetersäure wirkt beim Kochen lebhaft darauf ein, und erzeugt damit eine bräunlich gelbe, harzige Substanz, welche sich in Kali mit sehr intensiv brauner Farbe löst. *H. K.*

## Anisinsäure, syn. mit Anisylsäure.

## Anisinsalpetersäure s. Nitranisylsäure, unter Anisylsäure.

* **Anisöl.** Nach Will[1]) verwandelt sich Anisöl (so wie Fenchelöl) mit einer gesättigten, kalten, wässerigen Auflösung von Jodkalium, welche so viel Jod aufgelöst enthält, als sie aufzunehmen vermag, wenn man das Oel in letztere unter starkem Umschütteln eintropft, in ein dickes gallertartiges Magma, welches auf Zusatz von dem sechs- bis achtfachen Volumen Alkohol eine pulverförmige Substanz absetzt, die durch Waschen mit Weingeist blendend weifs erhalten wird. Die Menge derselben beträgt etwa die Hälfte des angewandten Oels. Will fand sie nach der Formel: $C_{30}H_{18}O_4$ zusammengesetzt. Das Jod wirkt demnach, wenn man das Anisöl nach der Formel: $C_{10}H_6O$ oder $C_{30}H_{18}O_3$ zusammengesetzt betrachtet, oxydirend, dadurch, dass Wasser zersetzt und gleichzeitig Jodwasserstoffsäure erzeugt wird. Welcher Bestandtheil des Anisöls, ob das Stearopten oder das gleich zusammengesetzte flüssige Oel, diese Zersetzung erleidet, ist nicht ermittelt.

Der obige Körper ist ein blendend weifses, nicht krystallinisches, sehr lockeres und äufserst elektrisches Pulver, in Wasser und Alkohol unlöslich, in Aether ziemlich leicht löslich; Zusatz von Alkohol scheidet es aus der ätherischen Lösung fast vollständig aus. Es schmilzt weit über 100° und erstarrt beim Erkalten zu einer farblosen, glasartigen Masse. In höherer Temperatur verflüchtigt es sich vollständig unter Verbreitung des Geruchs nach Anisöl. (Auch das aus Fenchelöl bereitete

[1]) Annalen der Chemie. Bd. 65, S. 230.

Digitized by Google

gleich zusammengesetzte Product verbreitet beim Erhitzen den Geruch nach Anisöl). — Kalilauge, Ammoniak, verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure sind selbst in der Siedhitze ohne Einwirkung; auch von concentrirter Salpetersäure wird es beim anhaltenden Kochen nur wenig zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure färbt es dunkel braunroth, und giebt damit beim Erwärmen eine zwiebelrothe Lösung, die durch Verdünnen mit Wasser wieder farblos wird.

Das weifse Pulver nimmt trockenes Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur auf und färbt sich damit unter Bildung von Salzsäure violet; es erwärmt sich dabei, ohne zu schmelzen. Diese violette Färbung erscheint jedoch nicht, wenn man die Substanz vorher auf 100° erhitzt. Wenn man bei dieser Temperatur so lange Chlorgas hinüberleitet, als dasselbe noch absorbirt wird, und eine Gewichtszunahme bemerkbar ist, und darauf das überschüssige Gas durch einen Strom trockener Luft verdrängt, so erhält man Substitutionsproducte, wie es scheint, mit verschiedenem Chlorgehalt. Zwei von Will analysirte Verbindungen näherten sich in ihrer Zusammensetzung den Formeln: $C_{30}H_{15}Cl_3O_4$ und $C_{30}H_{14}Cl_4O_4$. Es scheinen demnach bis zu 4 Aeq. Wasserstoff durch Chlor ersetzt werden zu können. *H. K.*

## Anisoin s. Fenchelstearopten Bd. III, S. 47.

## Anisol, Dracol.

Product der trockenen Destillation der Anisylsäure und des salicylsauren Methyloxyds mit Aetzbaryt; von Cahours[1]) entdeckt.

Formel: $C_{14}H_8O_2 = (C_{14}H_7O_2)H$.

Erhitzt man ein Gemenge von trockener Anisylsäure und Aetzbaryt oder Aetzkalk in einer Retorte, so wird dieselbe unter gleichzeitiger Wasserzersetzung in 2 Aeq. Kohlensäure und 1 Aeq. Anisol zerlegt, welches als flüchtiges Oel in die Vorlage übergeht.

$$\underbrace{HO.(C_{14}H_7O_2)\widehat{\ }C_2O_3}_{\text{Anisylsäure}} + 2\,BaO = \underbrace{(C_{14}H_7O_2)H}_{\text{Anisol.}} + 2\,(BaO.CO_2)$$

Die nämliche Zersetzung erleidet das mit der Anisylsäure isomere salicylsaure Methyloxyd.

$$\underbrace{C_2H_3O.(C_{12}H_3O_2)\widehat{\ }C_2O_3}_{\text{salicylsaures Methyloxyd}} + 2\,BaO = \underbrace{(C_{14}H_7O_2)H}_{\text{Anisol.}} + 2\,(BaO.CO_2)$$

Lässt man diesen Aether tropfenweise auf fein gepulverten Aetzbaryt fallen, so tritt eine sehr merkliche Temperaturerhöhung ein, und es bildet sich dabei zuerst wahrscheinlich eine chemische Verbindung desselben mit Baryt, gaulteriasaurer Baryt. Bei der trockenen Destillation dieser Mischung mit einem grofsen Ueberschuss von Baryt geht alsdann das Anisol in die Vorlage über. — Das auf die eine oder andere Weise bereitete Product wird zur weiteren Reinigung wiederholt mit Kalilauge, dann mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Das Anisol ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von ziemlich angenehmen, aromatischem Geruch, besitzt ein specif. Gewicht von

[1]) Annal. de Chimie et de Phys. 3 sér. T. II, p. 274 ff.; T. X, p. 353; T. XXV, p. 21 ff; T. XXVII, p. 439 ff. Auch in Annalen der Chemie, Bd. 41, S. 69. und Bd. 69, S. 236.



Digitized by Google

0,991 bei 15°, siedet bei 152° und lässt sich unverändert destilliren. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — Durch Einwirkung von Brom verwandelt es sich unter Ausgabe von Bromwasserstoffgas in einen festen Körper, ein Gemenge von Bromanisol und Bibromanisol (s. d. unten). Auf ähnliche Weise verhält sich Chlor, doch sind die dadurch entstehenden Producte nicht näher untersucht.

In dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure löst es sich auf, und wird dann durch Wasser nicht wieder gefällt. Die saure Flüssigkeit enthält eine der Benzidunterschwefelsäure und Naphtalinunterschwefelsäure correspondirende Säure, die sich bei der Neutralisation und Fällung der überschüssigen freien Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt, mit Baryt zu einem löslichen Salz vereinigt, welches aus der abfiltrirten neutralen Flüssigkeit beim Abdampfen krystallisirt. Es besteht nach Cahours aus $BaO.C_{14}H_8O_2, 2SO_3$. Seiner rationellen Zusammensetzung entspricht die wahrscheinliche Formel: $BaO.(C_{14}H_7O_2)\widehat{}S_2O_5 + aq.$, und der Säure die Formel: $HO.(C_{14}H_7O_2)\widehat{}S_2O_5$. (Anisyldithionsäure). Die Entstehung dieser von Cahours Sulfanisolsäure genannten Verbindung lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$\underbrace{(C_{14}H_7O_2)H}_{\text{Anisol}} + 2SO_3 = \underbrace{HO.(C_{14}H_7O_2)\widehat{}S_2O_5}_{\text{Sulfanisolsäure.}}.$$

Ueber ihre chemische Constitution s. weiter unten.

Rauchende Schwefelsäure verhält sich ähnlich gegen Anisol, wie die concentrirte nicht rauchende, doch entsteht hierbei neben jener gepaarten Säure noch eine in Wasser unlösliche Verbindung, welche sich beim Vermischen mit Wasser in krystallinischen Flocken niederschlägt. Sie wird von Alkohol gelöst und setzt sich daraus beim Verdampfen wieder in feinen seideglänzenden Nadeln ab. Diese Substanz ist nicht analysirt, doch lässt sich aus der Analogie des Anisols mit dem Benzol schliefsen, dass sie eine dem Sulfobenzid ähnliche Zusammensetzung habe, nämlich $(C_{14}H_7O_2).SO_2$, und mit der von Cahours Sulfanisolid genannten Verbindung identisch sey, welche sich durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Anisol neben der Sulfanisolsäure bildet (s. unten Sulfanisolid).

Salpetersäure wirkt ebenfalls energisch auf Anisol ein, und verwandelt es je nach ihrer Concentration in Nitranisol, Binitranisol oder Trinitranisol (s. d. unten). — Von wasserfreier Phosphorsäure lässt es sich unverändert abdestilliren.

Ueber die chemische Constitution des Anisols gehen die Ansichten der Chemiker sehr weit aus einander. Einige betrachten dasselbe als eine dem Phenyloxydhydrat (Phenylsäure) homologe und demselben ähnliche Verbindung, von dem es sich in seiner empirischen Zusammensetzung nur durch den Mehrgehalt von $C_2H_2$ unterscheidet; Andere reihen es dem Benzol an und sehen darin eine Wasserstoffverbindung des Atomcomplexes $C_{14}H_7O_2$, desselben, welcher den Paarling des Anisylradikals ausmacht. Für die erstere Ansicht lässt sich seine Bildungsweise aus der Anisylsäure als Argument anführen, welche mit der des Phenyloxydhydrats aus Salicylsäure genau correspondirt; diesem einzigen Factum dürfte indess nur geringe Beweiskraft beizulegen seyn, zumal da sich alle andern Umstände vereinigen, die zweite Ansicht, dass

Digitized by Google

das Anisol eine dem Benzol ähnliche Constitution besitze, zu unterstützen. Weder das Anisol noch dessen Abkömmlinge, das Bibromanisol und Trinitranisol theilen die sauren Eigenschaften der Phenylsäure, Bibromphenylsäure und Trinitrophenylsäure. Dagegen besitzt die kürzlich von Cahours entdeckte Chrysanisinsäure [1]), welche durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Anisylsäure neben Trinitranisol entsteht, gerade die Eigenschaften, welche einer der Trinitrophenylsäure entsprechenden, homologen Verbindung zukommen. Cahours hat aber gezeigt, dass die Chrysanisinsäure mit dem Trinitranisol isomer ist. Man kann daher, wenn es sich um Beantwortung der Frage handelt, welche von beiden Verbindungen, die Chrysanisinsäure oder das Trinitranisol, der Trinitrophenylsäure am nächsten verwandt ist, nicht in Zweifel darüber seyn, dass erstere alle, letztere aber keine derjenigen Eigenschaften besitzt, welche die Phenylreihe charakterisiren. Dazu kommt, dass wir in dem Kreosot einen mit dem Anisol isomeren Körper kennen, welcher zugleich mit dem Phenyloxydhydrat die gröfste Aehnlichkeit zu besitzen scheint, jedenfalls in seinen Eigenschaften diesem viel näher steht, als das Anisol, so dass sich mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen lässt, dass das Kreosot die gesuchte dem Phenyloxydhydrat homologe Verbindung sey. Für diese Ansicht gewähren die Siedepunkte der genannten Verbindungen neue Belege. Das Phenyloxydhydrat siedet bei 187°; die homologe, $C_2H_2$ mehr enthaltende Verbindung sollte daher den bekannten Erfahrungen gemäfs bei einer um 19° höhern Temperatur, bei 206° sieden. Diesem Kochpunkt sehr nahe liegt der beobachtete des Kreosots, nämlich 203°, während das Anisol schon bei 152° siedet. Dieselbe Regelmäfsigkeit findet sich wiederum beim Anisol und der damit homologen Verbindung, dem durch Destillation von salicylsaurem Aethyloxyd mit Aetzbaryt erhaltenen Phenetol (Cahours a. o. O.), welches nach Cahours der Beobachtung zu Folge einen um 20° höheren Siedepunkt hat, bei 172° siedet, und sich in seiner Zusammensetzung durch den Mehrgehalt von $C_2H_2$, in seinem chemischen Verhalten nur wenig von jenem unterscheidet.

Unter allen bekannten Verbindungen, mit denen man das Anisol vergleichen kann, besitzt es ohne Frage die gröfste Aehnlichkeit mit dem Benzol, nicht blofs dadurch, dass beide unter denselben Verhältnissen entstehen, sondern auch durch die auffallende Analogie, die sich in ihren Verwandlungen kund giebt. Der Benzidunterschwefelsäure entspricht die Sulfanisolsäure, dem Nitrobenzol das Nitranisol, dem Binitrobenzol das Binitranisol, dem aus dem Nitrobenzol direct erhaltenen Anilin das auf dieselbe Weise aus dem Nitranisol abgeleitete Anisidin, dem Nitranilin das Nitranisidin. Da, wie sich kaum bezweifeln lässt, diese Uebereinstimmung auf einer Aehnlichkeit der chemischen Constitution des Anisols und Benzols beruht, und wir das Benzol als die Wasserstoffverbindung des Phenylradikals $= (C_{12}H_5)H$ betrachten, so darf die obige Annahme, dass das Anisol den Atomcomplex $C_{14}H_7O_2$ in Verbindung mit Wasserstoff enthalte, als hinlänglich begründet angesehen werden. Wahrscheinlich sind das Phenyloxydhydrat und das Kreosot nichts anders, als die Alkohole der Radikale $C_{12}H_5$ und $C_{14}H_7$, ersteres $HO.C_{12}H_5O$, letzteres $HO.C_{14}H_7O$, und demnach die Trinitrophenylsäure nach der rationellen Formel: $HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3NO_4\end{matrix}\right\}O$, die Chrysanisinsäure nach der Formel:

[1]) Annales de Chimie et de Phys. T. XXVII, pag. 454.



Digitized by Google

$HO.C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O$ zusammengesetzt. Worin die Verschiedenartigkeit der isomeren Verbindungen, des Kreosots und Anisols einerseits, und der Chrysanisinsäure und Trinitranisols anderseits ihren Grund hat, lässt sich am besten aus der nachfolgenden Zusammenstellung ihrer rationellen Formeln ersehen.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $HO.C_{12}H_5O$ | $HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O$ | $(C_{12}H_5O_2)H$ | $(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2\,NO_4\end{matrix}\right\}O_2).NO_4$ |
| Phenyloxyd-hydrat | Trinitrophenylsäure | unbekannt | unbekannt |
| $HO.C_{14}H_7O$ | $HO.C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O$ | $(C_{14}H_7O_2)H$ | $(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_5\\2\,NO_4\end{matrix}\right\}O_2).NO_4$ |
| Kreosot | Chrysanisinsäure | Anisol | Trinitranisol |
| $HO.C_{16}H_9O$ | $HO.C_{16}\left\{\begin{matrix}H_6\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O$ | $(C_{16}H_9O_2)H$ | $(C_{16}\left\{\begin{matrix}H_7\\2\,NO_4\end{matrix}\right\}O_2).NO_4$ |
| unbekannt | unbekannt | Phenetol | Trinitrophenetol. |

### Abkömmlinge des Anisols.

Von den aus dem Anisol abgeleiteten Verbindungen, welche noch die Constitution desselben besitzen, sind diejenigen, worin ein oder mehrere Aeq. Wasserstoff durch Untersalpetersäure vertreten werden, am genauesten untersucht. Die Einwirkung der Salpetersäure, wie des Broms, scheint sich zunächst auf das eine Wasserstoffäquivalent zu erstrecken, welches im Anisol mit $C_{14}H_7O_2$ verbunden gedacht wird, wodurch Nitranisol: $(C_{14}H_7O_2).NO_4$ entsteht. Das durch weiter fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure gebildete Binitranisol und Trinitranisol sind eigentliche Substitutionsproducte des Nitranisols, dadurch entstanden, dass 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff der mit $NO_4$ verbundenen Atomgruppe $C_{14}H_7O_2$ durch 1 oder 2 Aeq. Untersalpetersäure substituirt werden.

## Nitranisol.

Formel: $C_{14}H_7NO_6 = (C_{14}H_7O_2).NO_4$, von Cahours entdeckt.

Wird Anisol mit rauchender Salpetersäure in kleinen Portionen versetzt, und dabei das die Flüssigkeit enthaltende Gefäfs sorgfältig durch Eiswasser abgekühlt, so verwandelt es sich in eine blauschwarze Flüssigkeit von der Consistenz eines fetten Oeles. Diese wird durch wiederholtes Waschen mit verdünnter Kalilauge, zuletzt mit reinem Wasser von aller Säure befreit, alsdann über Stückchen von geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Was zuerst übergeht, ist unverändertes Anisol; wenn darauf der Siedepunkt bis 260° gestiegen ist, wird die Vorlage gewechselt, und das bei dieser Temperatur erhaltene Destillat, fast reines Nitranisol, noch ein Mal rectificirt.

Es bildet eine klare, bernsteingelbe, in Wasser untersinkende, darin unlösliche Flüssigkeit von aromatischem, an Bittermandelöl erinnernden Geruch, siedet zwischen 162° und 164°. Wässerige Kalilauge, selbst kochende, ist ohne Einwirkung darauf. Von einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium wird es unter Abscheidung von Schwefel rasch

Digitized by Google

zersetzt und in eine Base, **Anisidin** (s. d.), umgewandelt, welche in der alkoholischen Flüssigkeit gelöst bleibt. — Mit concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt, wird es aufgelöst, und durch Zusatz von Wasser unverändert wieder gefällt. Kochende rauchende Salpetersäure verwandelt es allmälig in Binitranisol und Trinitranisol.

## Binitranisol.

Formel: $C_{14}H_6N_2O_{10} = (C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2).NO_4$.

Entsteht, wenn man Anisol oder Nitranisol einige Minuten lang mit überschüssiger rauchender Salpetersäure kocht. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein gelbes Liquidum aus, welches bald darauf zu einer bernsteingelben festen Masse gesteht. Kochender Alkohol löst dieselbe auf und setzt beim Erkalten reines Binitranisol in langen gelblichen Nadeln ab. Man erhält dieselbe Verbindung, gemengt mit Chrysanisinsäure (s. d.), auch aus der Anisinsäure, unter gleichzeitiger Kohlensäureentwickelung, wenn man diese etwa $^1/_2$ Stunde lang mit ihrem doppelten oder dreifachen Gewicht rauchender Salpetersäure auf 90° bis 100° erhitzt, und das auf Zusatz von Wasser sich ausscheidende Gemenge der beiden genannten Substanzen mit Kalilauge behandelt, welche die Chrysanisinsäure auflöst, darauf den festen Rückstand mit Wasser wäscht und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Der letztere Bildungsprocess lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$\underbrace{HO.(C_{14}H_7O_2)^{\cdot}C_2O_3}_{\text{Anisylsäure}} + 2\,NO_5 = \underbrace{(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2).NO_4}_{\text{Binitranisol.}} + 2\,CO_2 + 2\,HO.$$

Das auf die eine oder andere Weise bereitete Binitranisol bildet lange, glänzende, gelbliche Nadeln, ist in Wasser, selbst kochendem, unlöslich, in kochendem Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei ohngefähr 86° und lässt sich in höherer Temperatur unverändert sublimiren. Wässerige verdünnte, kochende Kalilauge ist ohne Einwirkung darauf, concentrirte Lauge greift es nach anhaltendem Kochen an. Dagegen wird es von einer alkoholischen Kalilösung beim Kochen sogleich zersetzt, und liefert damit ein schwer lösliches Kalisalz, welches in orangegelben, langen Nadeln krystallisirt, und auf Zusatz von verdünnter Salzsäure eine in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche Säure fallen lässt, deren Eigenschaften und Zusammensetzung mit denen der Binitrophenylsäure übereinstimmen. Es ist schwer, sich von dieser Zersetzung Rechenschaft zu geben, und nicht ermittelt, was aus den Elementen des Kohlenwasserstoffs $C_2H_2$, durch welchen sich das Binitranisol von der Zusammensetzung der Binitrophenylsäure unterscheidet, geworden ist.

$$\underbrace{(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2).NO_4}_{\text{Binitranisol}} + KO = \underbrace{KO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2\,NO_4\end{matrix}\right\}O}_{\text{binitrophenyls. Kali.}} + 2\,HO + C_2H_2$$

Möglicher Weise könnte sich der Kohlenwasserstoff $C_2H_2$ mit den gleichzeitig frei werdenden beiden Wasseratomen im Entstehungsmomente zu Methyloxydhydrat $C_2H_3O.HO$ vereinigen.

Eine alkoholische Lösung von Schwefelammonium mit Binitranisol, in Alkohol gelöst, vermischt, bewirkt die nämliche Zersetzung, welche

Digitized by Google

unter denselben Verhältnissen das Nitranisol erleidet, nämlich in Nitranisidin (s. d. unter Anisidin) unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel.

## Trinitranisol.

Formel: $C_{14}H_5N_3O_{14} = (C_{14}\left\{\begin{matrix}H_5\\2\,NO_4\end{matrix}\right\}O_2).NO_4$.

Man erhält diese Verbindung, welche als Anisol betrachtet werden kann, worin 3 Aeq. Wasserstoff gegen 3 Aeq. Untersalpetersäure ausgetauscht sind, durch Behandlung von Anisol, Nitranisol oder Binitranisol mit einer Mischung von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure; noch leichter, unter gleichzeitiger Kohlensäureentwickelung, wenn man 1 Th. Anisylsäure mit 15 Th. derselben Mischung gelinde erwärmt, bis die Flüssigkeit sich anfängt zu trüben. In der Ruhe scheiden sich alsdann zwei Schichten, deren obere ölartige beim Erkalten fest wird. Gießt man darauf das erkaltete Gemenge in viel Wasser, so sammelt sich am Boden das Trinitranisol als schweres Oel an, welches schnell zu einer harten hellgelben Masse erstarrt. Durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol wird es vollends gereinigt. — Letzterer Bildungsweise entspricht die Gleichung:

$$\underbrace{HO.(C_{14}H_7O_2)^{\cdot}C_2O_3}_{\text{Anisylsäure}} + 3\,NO_5 = \underbrace{(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_5\\2\,NO_4\end{matrix}\right\}O_2).NO_4}_{\text{Trinitranisol}} + 2\,CO_2 + 3\,HO.$$

Das Trinitranisol löst sich leicht in einer Mischung von Alkohol und Aether, und krystallisirt daraus beim freiwilligen Verdampfen in schwach gelb gefärbten, sehr glänzenden Tafeln. Alkohol löst es ebenfalls, besonders beim Kochen, in reichlicher Menge auf und setzt beim Erkalten einen großen Theil davon wieder ab. Es ist in Wasser unlöslich, schmilzt zwischen 58° und 60° und lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen unverändert sublimiren. Concentrirte Salpetersäure löst es auf, wenn man es damit erhitzt, beim Erkalten scheidet es sich krystallinisch wieder aus; auch von concentrirter Schwefelsäure wird es bei gelinder Wärme aufgenommen, ohne zersetzt zu werden.

Verdünnte Kalilauge und gesättigte Ammoniaklösung verändern es selbst beim Kochen nicht, aber eine mäßig concentrirte kochende Kalilauge färbt es augenblicklich dunkel rothbraun und zersetzt es nach kurzer Zeit vollständig. Es erleidet hierbei eine ähnliche Metamorphose, wie das Binitranisol durch siedende alkoholische Kalilösung, indem sich das Kalisalz einer Säure bildet, welche mit der Trinitrophenylsäure gleiche Zusammensetzung hat, und nur in wenigen Punkten, hinsichtlich der Krystallform, der Schmelzbarkeit, ihrer Löslichkeit und der äußeren Eigenschaften einiger Salze von jener abweicht. Cahours hält sie für eine besondere Säure und hat sie Picranissäure genannt. Spätere Versuche müssen entscheiden, ob sie wirklich eine von der Trinitrophenylsäure verschiedene Säure ist. Vielleicht wird sich die Identität derselben noch in ähnlicher Weise herausstellen, wie Schunk sie für die Chrysolepinsäure und Trinitrophenylsäure nachgewiesen hat, welche man, auf Grund ganz ähnlicher Abweichungen ihrer Eigenschaften, früher ebenfalls als verschiedene Säuren ansah. — Was bei obiger Zersetzung aus dem Kohlenwasserstoff $C_2H_2$ wird, wodurch sich das Trinitranisol

Digitized by Google

von der Trinitrophenylsäure unterscheidet, ist ebenfalls nicht angegeben (vergl. Binitranisol).

Das Trinitranisol zeigt auch in seinem Verhalten gegen eine alkoholische Lösung von Schwefelammonium vollkommene Analogie mit dem Nitranisol und Binitranisol, indem sie dadurch in eine Salzbasis, Binitranisidin (s. d. unter Anisidin) verwandelt wird, welche, ohngeachtet sie 2 Aeq. Untersalpetersäure enthält, dennoch deutliche basische Eigenschaften besitzt.

## Bromanisol und Bibromanisol.

Formel: $(C_{14}H_7O_2)Br$ und $(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\Br\end{matrix}\right\}O_2)Br$.

Durch Einwirkung von Brom auf Anisol erhält man nach Cahours zwei verschiedene Producte, Bromanisol und Bibromanisol, wovon letzteres 2 Aeq. Wasserstoff durch Brom ersetzt enthält. Die Eigenschaften des ersteren, welches schwierig rein zu erhalten ist, sind nicht näher beschrieben. Letzteres, durch Waschen mit Wasser von dem noch beigemengten überschüssigen Brom gereinigt, scheidet sich aus einer kochenden gesättigten Alkohollösung beim Erkalten in krystallinischen, stark glänzenden Schuppen ab. Es schmilzt bei 54°, lässt sich in höherer Temperatur ohne Rückstand verflüchtigen und setzt sich dabei an den kalten Wänden der Retorte in kleinen, sehr glänzenden Tafeln an.

Die entsprechenden Chlorverbindungen sind nicht bekannt, doch giebt Cahours an, dass sich Anisol mit Chlor in eine krystallinische Masse verwandele.

## Sulfanisolid.

Formel: $(C_{14}H_7O_2).SO_2$. Mit diesem Namen belegt Cahours das in Wasser unlösliche Product der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Anisol. Letzteres muss dabei möglichst gut abgekühlt werden; es verdickt sich in dem Maafse, als es die schwefelsauren Dämpfe absorbirt. Das Product wird mit Wasser vermischt, wodurch Sulfanisolid in feinen Nadeln sich am Boden des Gefäfses ausscheidet, während sich auf der Oberfläche unzersetztes Anisol ansammelt, welches man mit einer Pipette abhebt. Die saure Flüssigkeit wird nachher filtrirt, und das auf dem Filter zurückbleibende Sulfanisolid mit destillirtem Wasser ausgewaschen. Es löst sich in Alkohol auf, und schiefst daraus beim Verdunsten in zarten, silberglänzenden Nadeln an. Auch von Aether wird es aufgenommen, bei dessen Verdunstung es sich in prismatischen Krystallen absetzt. In Wasser ist es unlöslich. Es schmilzt bei gelinder Wärme und lässt sich unverändert sublimiren. Concentrirte Schwefelsäure löst es auf und erzeugt damit Sulfanisolsäure (s. d. S. 289). *H. K.*

Anisolschwefelsäure, syn. mit Sulfanisolsäure, s. d. unter Anisol S. 289.

Anissäure, syn. mit Anisylsäure.

Anissalpetersäure s. Nitranisylsäure unter Anisylsäure.

* Anisstearopten s. Fenchelstearopten Bd. III, S. 47.

Digitized by Google

**Anisyl**, hypothetisches Radical der Anisylsäure, anisyligen Säure ff. Wenn man diejenigen Bestandtheile dieser beiden Säuren, im wasserfreien Zustande gedacht, welche sie aufser Sauerstoff enthalten, als dem Radical zugehörend betrachtet, so würde das Anisyl aus $C_{16}H_7$ bestehen, und die Zusammensetzung der anisyligen Säure und Anisylsäure durch die rationellen Formeln: $\dot{H}O.C_{16}H_7O_3$ (anisylige Säure) und $\dot{H}O.C_{16}H_7O_5$ (Anisylsäure) auszudrücken seyn. Wenn man indessen die auffallende Analogie, welche die Anisylsäure in ihrem chemischem Verhalten mit der Benzoësäure darbietet, berücksichtigt, und namentlich den Umstand ins Auge fasst, dass, wie die Anisylsäure selbst sich durch den Mehrgehalt von $C_2H_2O_2$ von der Benzoësäure unterscheidet, so auch sämmtliche Zersetzungsproducte der ersteren von den correspondirenden Producten der Benzoësäure durch $C_2H_2O_2$ abweichen, dass also zwei Sauerstoffäquivalente überall in die Abkömmlinge der Anisylsäure mit übergehen, während die drei übrigen darin dieselbe Rolle spielen, wie die drei Sauerstoffatome der wasserfreien Benzoësäure, so kann man nicht zweifelhaft seyn, dass die Anisylsäure zwei Sauerstoffatome in anderer Weise, als die drei übrigen, gebunden enthält. Man darf mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, dass dieselben dem Radical selbst angehören, und dass die Anisylsäure gleich der Benzoësäure eine Verbindung von 3 Aeq. Sauerstoff mit einem gepaarten Radical ist, worin der Atomcomplex $C_{14}H_7O_2$ den Paarling von $C_2$ ausmacht. Diese sehr beachtenswerthe Uebereinstimmung der Anisyl- und Benzoylverbindungen, welche sich namentlich in dem gleichen Verhalten des Bittermandelöles und der anisyligen Säure gegen Oxydationsmittel, ferner in dem Verhalten der Anisylsäure und Benzoësäure gegen Chlor, Brom, Salpetersäure, beim Glühen mit Aetzkalk, und endlich auch in den übrigen Verbindungen ihrer Paarlinge, z. B. mit Wasserstoff, Untersalpetersäure, Amid u. s. w. documentirt, findet durch obige Betrachtungsweise eine sehr befriedigende Erklärung. Die nachfolgende übersichtliche Zusammenstellung der correspondirenden Verbindungen der beiden Paarlinge: $C_{12}H_5$ (des Benzoyls) und $C_{14}H_7O_2$ (des Anisyls) wird dies am besten veranschaulichen.

| | |
|---|---|
| Anisyl<br>$(C_{14}H_7O_2)\urcorner C_2$ | Benzoyl<br>$(C_{12}H_5)\urcorner C_2$ |
| Anisylige Säure<br>$\dot{H}O.(C_{14}H_7O_2)\urcorner C_2O$ | Bittermandelöl<br>$\dot{H}O.(C_{12}H_5)\urcorner C_2O$ |
| Anisylsäure<br>$\dot{H}O.(C_{14}H_7O_2)\urcorner C_2O_3$ | Benzoylsäure<br>$\dot{H}O.(C_{12}H_5)\urcorner C_2O_3$ |
| Chloranisylsäure<br>$\dot{H}O.(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}O_2)\urcorner C_2O_3$ | Chlorbenzoylsäure<br>$\dot{H}O.(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right)\urcorner C_2O_3$ |
| Nitranisylsäure<br>$\dot{H}O.(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2)\urcorner C_2O_3$ | Nitrobenzoylsäure<br>$\dot{H}O.(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right)\urcorner C_2O_3$ |
| Anisylbioxybromid<br>$(C_{14}H_7O_2)\urcorner C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\Br\end{matrix}\right.$ | Benzoylbioxybromid<br>$(C_{12}H_5)\urcorner C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\Br\end{matrix}\right.$ |

Digitized by Google

| | |
|---|---|
| Anisylbioxychlorid | Benzoylbioxychlorid |
| $(C_{14}H_7O_2)\urcorner C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.$ | $(C_{12}H_5)\urcorner C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.$ |
| Anisylbioxydamid | Benzoylbioxydamid |
| $(C_{14}H_7O_2)\urcorner C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\NH_2\end{matrix}\right.$ | $(C_{12}H_5)\urcorner C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\NH_2\end{matrix}\right.$ |
| Anisol | Benzol |
| $(C_{14}H_7O_2)H$ | $(C_{12}H_5)H$ |
| Sulfanisolid | Sulfobenzid |
| $(C_{14}H_7O_2).SO_2$ | $(C_{12}H_5).SO_2$ |
| Sulfanisolschwefelsäure | Sulfobenzidschwefelsäure |
| $HO.(C_{14}H_7O_2)\urcorner S_2O_5$ | $HO.(C_{12}H_5)\urcorner S_2O_5$ |
| Nitranisol | Nitrobenzol |
| $(C_{14}H_7O_2).NO_4$ | $(C_{12}H_5).NO_4$ |
| Binitranisol | Binitrobenzol |
| $(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2).NO_4$ | $(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right).NO_4$ |
| Anisidin | Anilin |
| $(C_{14}H_7O_2).NH_2$ | $(C_{12}H_5).NH_2$ |
| Nitranisidin | Nitranilin |
| $(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2).NH_2$ | $(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right).NH_2$ |
| ff. | ff. |

Es ist schwierig, sich darüber Rechenschaft zu geben, in welcher Form die beiden Sauerstoffäquivalente im Paarlinge des Anisyls enthalten sind. Man könnte sich vorstellen, dass dieselben darin eine ähnliche Rolle spielen, wie z. B. die beiden Chloräquivalente in der Bichlorbenzoësäure, und dass der Paarling oder das Radical $C_{14}H_7O_2$ ein aus dem primären Kohlenwasserstoff $C_{14}H_9$ abgeleitetes secundäres Radical sey. Allein eine solche Substitution von 4 Vol. Wasserstoff durch 2 Vol. Sauerstoff ist an und für sich wenig wahrscheinlich und bis jetzt durch kein anderes Factum befürwortet. *H. K.*

Anisylbioxybromid, syn. Anisylbromid. — Von Cahours[1]) entdeckt.

Formel: $C_{16}H_7O_4Br = (C_{14}H_7O_2)\urcorner C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\Br\end{matrix}\right.$

Diese Verbindung entsteht, wenn man trockenes Brom auf anisylige Säure fallen lässt, wobei sich die Flüssigkeit stark erhitzt, und zu einer festen Masse gesteht, während Bromwasserstoff entweicht. Ein Ueberschuss von Brom ist zu vermeiden, weil dadurch ein weiterer Austausch des Wasserstoffs gegen Brom bewirkt und wahrscheinlich ein der Brom-

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. 3 sèr. T. XIV, pag. 486; Annalen der Chemie, Bd. 56, S. 308; Journal für prakt. Chemie, Bd. 36, S. 423.

Digitized by Google

anisylsäure entsprechendes Bromanisylbioxybromid von der Zusammensetzung $(C_{14}\begin{Bmatrix}H_6\\Br\end{Bmatrix}O_2)\urcorner C_2\begin{Bmatrix}O_2\\Br\end{Bmatrix}$ erzeugt wird. Um das in jener festen Masse enthaltene noch unreine Anisylbioxybromid zu reinigen, wird dieselbe rasch mit kaltem Aether gewaschen, welcher eine ölartige Substanz (unzersetzte anisylige Säure?) auszieht, darauf zwischen Fliefspapier gepresst und zuletzt aus Aether krystallisirt. Es schiefst daraus in weifsen, seideglänzenden Nadeln an, welche sich unverändert sublimiren lassen. Kochende concentrirte Kalilauge zerlegt es in Bromkalium und anisylsaures Kali:

$$\underbrace{(C_{14}H_7O_2)\urcorner C_2\begin{Bmatrix}O_2\\Br\end{Bmatrix}}_{\text{Anisylbioxybromid}} + 2\,KO = \underbrace{KO.(C_{14}H_7O_2)\urcorner C_2O_3}_{\text{anisylsaures Kali.}} + KBr.$$

Ueber sein Verhalten gegen Wasser fehlen die Angaben, doch scheint daraus, dass es zu seiner Umwandlung in Anisylsäure der kochenden concentrirten Lauge bedarf, hervorzugehen, dass es beständiger ist, als die entsprechende Chlorverbindung. *H. K.*

## Anisylbioxychlorid, syn. Anisylchlorid, Chloranisyl. — Von Cahours[2]) entdeckt.

Formel: $C_{16}H_7O_4Cl = (C_{14}H_7O_2)\urcorner C_2\begin{Bmatrix}O_2\\Cl\end{Bmatrix}$

Trockene Anisylsäure und Phosphorsuperchlorid in einer Retorte zusammengebracht, wirken energisch und unter lebhafter Salzsäureentwickelung auf einander ein. In die Vorlage geht ein flüssiges Gemenge von Phosphoroxychlorid und Anisylbioxychlorid über, welches, da sein Siedepunkt den des Phosphoroxychlorids weit übersteigt, von diesem durch fractionirte Destillation zum gröfsten Theile getrennt werden kann, indem man das zwischen 250° und 270° Uebergehende für sich auffängt. Um dies Product von den letzten Antheilen noch beigemengter Chlorphosphorverbindungen vollends zu befreien, wird es mit einer kleinen Menge kalten Wassers versetzt, welches dieselben in Salzsäure und Phosphorsäure zerlegt, die Anisylverbindung aber weniger leicht angreift. Das unveränderte Oel wird rasch abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Das so gereinigte Anisylbioxychlorid bildet eine farblose Flüssigkeit von sehr starkem Geruch. Es hat ein specif. Gewicht von 1,261 bei 15°, siedet bei 262° und lässt sich unverändert destilliren. An feuchter Luft wird es rasch in Salzsäure und Anisylsäure zersetzt. Mit Alkohol und Holzgeist erhitzt es sich stark, und liefert damit aufser Salzsäure anisylsaures Aethyloxyd und Methyloxyd. Ueber sein Verhalten gegen Ammoniak s. Anisylbioxydamid, gegen Anilin s. Anilide S. 226.

*H. K.*

## Anisylbioxydamid, Anisamid. — Von Cahours[1]) entdeckt.

Formel: $C_{16}H_9NO_4 = (C_{14}H_7O_2)\urcorner C_2\begin{Bmatrix}O_2\\NH_2\end{Bmatrix}$

---

[1]) Annal. de Chimie et de Phys. 3 sér. T. XXIII, pag. 351; Annalen der Chemie, Bd. 70, S. 47.

[2]) Annal. de Chimie et de Phys. 3 ser. T. XXIII, pag. 353.

Digitized by Google

Anisylbioxychlorid, mit trockenem Ammoniakgas behandelt, erhitzt sich stark, und verwandelt sich in eine feste, in Alkohol lösliche Masse, welche sich beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung in schönen Prismen absetzt. Man erhält die Verbindung ebenfalls, wenn man anisylsaures Aethyloxyd mit Ammoniak übergiefst, und beide längere Zeit in einem verschlossenen Gefäfse in Berührung lässt. Im Uebrigen ist sie nicht näher untersucht. *H. K.*

## Anisylbromid s. Anisylbioxybromid.

## Anisylchlorid s. Anisylbioxychlorid.

## Anisylige Säure. — Syn. Anisylwasserstoff, *Hydrure d'anisyle*, Anisal (Berz.).

Von Cahours[1]) entdeckt. Oxydationsproduct des Anisstearoptens und unterste Oxydationsstufe des Anisylradikals.

Formel: $C_{16}H_8O_4 = HO,(C_{14}H_7O_2)\ddot{C}_2O$.

Diese der salicyligen Säure, dem Bittermandelöl und dem Aldehyd der Acetylreihe correspondirende Verbindung entsteht neben der Anisylsäure, wenn man Anisstearopten mit verdünnter Salpetersäure von 25° erhitzt, und macht den Hauptbestandtheil des schweren rothen Oeles aus, welches sich stets zu Anfang der Operation bildet und zu Boden fällt. Es hat bei gewöhnlicher Temperatur die Consistenz eines fetten Oeles. Wenn man alsdann, die Einwirkung der Salpetersäure unterbrechend, dieselbe davon abgiefst, und das sorgfältig mit Wasser gereinigte Oel bei mäfsiger Wärme destillirt, so erhält man als Destillat ein Gemenge von Anisylsäure und anisyliger Säure, während in der Retorte nur wenig eines kohligen Rückstandes bleibt. Das Gemenge wird mit kalter, verdünnter Kalilauge behandelt, welche die Anisylsäure auflöst, und die anisylige Säure zurücklässt, die man dann durch Waschen mit Wasser und wiederholte Rectification vollkommen rein erhält.

Die anisylige Säure bildet in reinem Zustande eine schwach gelbliche Flüssigkeit von 1,09 specif. Gewicht bei 20° C., deren Farbe mit der Zeit immer dunkler wird. Sie besitzt einen aromatischen, heuartigen Geruch und brennenden Geschmack, siedet zwischen 253° und 255°, ist mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar, in Wasser nur wenig löslich, doch ertheilt sie demselben ihren eigenthümlichen Geruch. Auch concentrirte Schwefelsäure löst sie auf und färbt sich damit dunkelroth; sie wird daraus durch Wasser unverändert wieder gefällt. — Der Luft ausgesetzt, nimmt sie allmälig Sauerstoff daraus auf, und verwandelt sich in die höhere Oxydationsstufe, die Anisylsäure. Dieselbe Oxydation bewirkt Kochen mit verdünnter Salpetersäure. Concentrirtere Säure verwandelt sie in Nitranisylsäure. — Chlor und Brom wirken lebhaft darauf ein, und erzeugen unter Erhitzung der Flüssigkeit und Entbindung von salzsauren und bromwasserstoffsauren Dämpfen krystallisirbare Producte, letzteres Anisylbioxybromid $(C_{14}H_7O_2)\ddot{C}_2\left\{\begin{matrix}O_2\\Br\end{matrix}\right.$ (Bromanisyl), ersteres wahrscheinlich das entsprechende Anisylbioxychlorid. — Schmelzendes Kalihydrat verwandelt die anisylige

---

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. 3 sér. T. XIV. pag. 484; Annalen der Chemie, Bd. 56, S. 307; Journal für praktische Chemie, Bd. 36, S. 422.

Digitized by Google

Säure, wenn man sie tropfenweise darauf fallen lässt, unter Wasserstoffentwickelung in Anisylsäure (s. d.). — Durch **Ammoniak** erleidet sie dieselbe Veränderung wie das Bittermandelöl und die salicylige Säure; wenn man sie mit dem fünffachen Volumen einer gesättigten Ammoniaklösung übergiefst, geht sie nach und nach in eine feste krystallinische Masse über, das sogenannte **Anishydramid** (s. d.). — **Phosphorsuperchlorid** wirkt heftig darauf ein; es entwickelt sich viel Gas, und man erhält in der Vorlage eine geringe Menge einer Flüssigkeit, welche aus Phosphoroxychlorid und einem neutralen Oel von starkem terpentinartigen Geruch besteht. In der Retorte bleibt eine feste schwarze Masse zurück.

Die anisylige Säure ist eine äufserst schwache Säure; Kalilauge, selbst concentrirte, löst sie in der Kälte nicht auf, erst durch anhaltendes Kochen wird sie vollständig gelöst, aber wahrscheinlich dabei auf Kosten des Sauerstoffs der Luft zu Anisylsäure oxydirt. Nach einer anderen Betrachtungsweise, welcher die anisylige Säure den Namen Anisylwasserstoff verdankt, ist dieselbe die Wasserstoffverbindung des Atomcomplexes: $C_{16}H_7O_4$, nämlich $C_{16}H_7O_4.H$, gleich wie man die chemische Constitution des Bittermandelöls, Benzoylwasserstoffs, durch die rationelle Formel: $C_{14}H_5O_2.H$ ausgedrückt hat. *H. K.*

**Anisylsäure** [1]) — (syn. **Anisinsäure, Anissäure, Draconsäure, Dragonsäure, Esdragonsäure; Umbellinsäure, Badiansäure**). — Von **Cahours** entdeckt.

Formel: $HO.C_{16}H_7O_5 = HO.(C_{14}H_7O_2)\widehat{}C_2O_3$.

Die Anisylsäure ist eins derjenigen Oxydationsproducte, welche sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Anis-, Sternanis- und Fenchelstearopten, so wie auf Esdragonöl (s. d.) bilden. Die aus dem Esdragonöl erhaltene Säure nannte **Laurent** anfangs **Dragonsäure**, bis **Gerhardt** die Identität derselben mit der Anisylsäure nachwies. Die von **Persoz Umbellinsäure** und **Badiansäure** genannten Verbindungen, welche derselbe durch Oxydation des Anis- und Fenchelöls vermittelst einer Mischung von Schwefelsäure und chromsauren Kalis erhalten hat, sind später von **Hempel** ebenfalls als Anisylsäure erkannt. Dieselbe bildet sich ferner durch directe Sauerstoffaufnahme der niedern Oxydationsstufe des Anisyls, der anisyligen Säure, wenn man dieselbe mit Salpetersäure kocht, oder bei Zutritt von Luft mit Kalilauge anhaltend digerirt, endlich auch unter Wasserstoffentwickelung, wenn man anisylige Säure auf schmelzendes Kalihydrat tropfen lässt.

Zur Darstellung der Anisylsäure wendet man am zweckmäfsigsten Anis- oder Fenchelstearopten an. Dasselbe wird mit Salpetersäure von 23° (1,2 specif. Gewicht) anhaltend gekocht, wobei sich eine gelbe, harzartige Materie (**Nitranisid**) und eine saure Flüssigkeit bildet, aus der die Anisylsäure beim Erkalten in schönen Nadeln krystallisirt. Letztere werden zur weiteren Reinigung mit kaltem Wasser, worin sie beinahe un-

---

[1]) **Literatur**: **Cahours**, Annal. de Chim. et de Phys. 3 sér. T. II, pag. 289; T. XIV, pag. 483; T. XXIII, pag. 351; T. XXV, pag. 21 ff.; T. XXVII, pag. 439. Auch in Annalen der Chemie Bd. 41, S. 66; Bd. 56, S. 307 ff.; Bd. 69, S. 236; Bd. 70, S. 47. — **Laurent**, Revue scientifique et industrielle, Nr. 31, Juillet 1842, pag. 5. Auch im Journ. für prakt. Chemie, Bd. 27, S. 232. — **Gerhardt**, Annal. de Chim. et de Phys. 3 sér. T. VII, pag. 292; Comptes rendus, T. XIX, pag. 489. — **Persoz**, Comptes rendus, T. XIII, pag. 433; auch im Journ. für prakt. Chemie, Bd. 25, S. 55. — **Hempel**, Annalen der Chemie, Bd. 59, S. 104.

Digitized by Google

löslich sind, gewaschen und darauf in Ammoniak gelöst. Nachdem man das Ammoniaksalz mehrere Male umkrystallisirt hat, bis es nicht mehr gefärbt ist, wird seine Lösung durch essigsaures Blei gefällt, darauf das abfiltrirte, schwer lösliche anisylsaure Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die abgeschiedene Anisylsäure durch kochendes Wasser ausgezogen. Die beim Erkalten anschiefsende Säure wird zuletzt durch Sublimation vollständig gereinigt. — Obige Bildungsweise lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$\underbrace{C_{20}H_{12}O_2}_{\text{Anisstearopten}} + 8\,(HO.NO_5) = \underbrace{HO.C_{16}H_7O_5}_{\text{Anisylsäure.}} + 4\,CO_2 + 12\,HO + 8\,NO_3.$$

Die von Laurent angegebene Darstellungsmethode der Anisylsäure aus dem Esdragonöl findet sich in dem Art. Esdragonsäure, Bd. II. S. 976 beschrieben. — Aus der anisyligen Säure wird sie am besten auf die Weise gewonnen, dass man dieselbe tropfenweise auf geschmolzenes Kali fallen lässt, bis letzteres in eine zähe, teigartige Masse umgewandelt ist. Diese wird in Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit Salzsäure gesättigt und die in gelblich weifsen Flocken sich abscheidende Anisylsäure durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol gereinigt. Dieser, von einer lebhaften Wasserstoffentwickelung begleiteten Bildung der Anisylsäure entspricht die Gleichung:

$$\underbrace{HO.(C_{14}H_7O_2)\ulcorner C_2O}_{\text{Anisylige Säure}} + KO.HO = \underbrace{KO.(C_{14}H_7O_2)\ulcorner C_2O_3}_{\text{Anisylsaures Kali.}} + 2\,H$$

Die Anisylsäure bildet farblose, glänzende Krystalle, die oft eine beträchtliche Gröfse erreichen und mit der Benzoësäure grofse Aehnlichkeit besitzen. Die Grundform ist ein schiefes rhombisches Prisma mit Winkeln von 114° und 66°. Sie ist geruch- und geschmacklos, in kaltem Wasser fast unlöslich, und auch in siedendem Wasser nur wenig löslich (Laurent, nach Cahours ziemlich leicht löslich). Aether und Alkohol, besonders siedende, nehmen sie in reichlicher Menge auf. Beim Erkalten der heifsen gesättigten Lösungen scheidet sie sich in langen, nadelförmigen Krystallen wieder ab. Diese Lösungen reagiren schwach sauer. Sie schmilzt bei 175° und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen Masse; stärker erhitzt sublimirt sie ohne Zersetzung in schneeweifsen Nadeln.

Chlor und Brom mit trockener Anisylsäure zusammengebracht, wirken lebhaft darauf ein, und erzeugen unter Entbindung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure zwei neue Säuren, Substitutionsproducte der Anisylsäure, welche statt 1 Aeq. Wasserstoff je 1 Aeq. Chlor oder Brom enthalten, nämlich die Chloranisylsäure: $HO.(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}O_2)\ulcorner C_2O_3$ und Bromanisylsäure: $HO.(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\Br\end{matrix}\right\}O_2)\ulcorner C_2O_3$ (s. d. unter Substitutionsproducte der Anisylsäure). — Durch Behandlung der Anisylsäure mit concentrirter Salpetersäure entsteht unter Entbindung salpetrigsaurer Dämpfe ein dem den vorigen ähnliches Substitutionsproduct, die Nitranisylsäure: $HO.(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2)\ulcorner C_2O_3$ (s. d. unten). Rau-

Digitized by Google

chende Salpetersäure löst die Anisylsäure auf, und lässt nachher auf Zusatz von Wasser Nitranisylsäure in gelben Flocken fallen. Wird aber jene Lösung zum Kochen erhitzt, so entweicht Kohlensäure und im Rückstande bleibt ein Gemenge von Binitranisol (mit Trinitranisol; s. d. unter Anisol) und Chrysanisinsäure[1]) (s. d. Supplement), welches sich auf Zusatz von viel Wasser in ölartigen Tropfen ausscheidet und bald darauf erstarrt. Ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure löst die Anisylsäure bei gelindem Erwärmen ebenfalls auf, und verwandelt sie beim Kochen unter lebhafter Gasentwickelung (Kohlensäure und salpetrige Säure) in Trinitranisol. — Phosphorsuperchlorid verwandelt die Anisylsäure unter starker Salzsäurebildung in Anisylbioxychlorid (Chloranisyl) (s. d.). — Mit einem Ueberschuss von kaustischem Baryt gemengt und der trockenen Destillation unterworfen, zerlegt sie sich analog der Salicylsäure unter Wasserzersetzung in 2 Aeq. Kohlensäure und 1 Aeq. Anisol (s. d.).

Die Anisylsäure steht hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihrer chemischen Eigenschaften der Salicylsäure sehr nahe; sie unterscheidet sich von letzterer nur durch den Mehrgehalt von $C_2H_2$ und steht demnach zu dieser in dem nämlichen Verhältnisse, wie die Toluylsäure zur Benzoësäure. Man ist gewohnt, sie für die höchste Oxydationsstufe des Radikals: $C_{16}H_7$ zu halten, während Laurent, welcher sie für eine zweibasische Säure ansieht, ihr Atomgewicht verdoppelt und ihr die rationelle Formel: $2\,HO.C_{32}H_{14}O_7,O_3$ unterlegt. Die unverkennbare Uebereinstimmung dieser Säure mit der Benzoësäure und Toluylsäure macht es indessen im hohen Grade wahrscheinlich, dass sie eine diesen ähnliche rationelle Zusammensetzung besitze. Wir betrachten sie daher als die Sauerstoffverbindung eines gepaarten Radikals, worin die Atomgruppe $C_{14}H_7O_2$ den Paarling von $C_2$ ausmacht, nämlich als $HO.(C_{14}H_7O_2)\hat{}C_2O_3$, eine Vorstellungsweise, welche die vielseitigen chemischen Beziehungen der Anisylsäure am besten erklärt (vergl. Art. Anisyl).

Die Anisylsäure ist isomer mit dem salicylsauren Methyloxyd (der Gaulteriasäure) und der Mandelsäure; wir können uns vorstellen, dass ihre Elemente auf folgende Weise verschieden gruppirt sind, woraus sich die Verschiedenheit dieser drei Verbindungen leicht erklärt:

Anisylsäure: $HO.(C_{14}H_7O_2)\hat{}C_2O_3$
Gaulteriasäure: $C_2H_3O.(C_{12}H_5O_2)\hat{}C_2O_3$
Mandelsäure: $HO.H\hat{}C_2O_3$; $HO.(C_{12}H_5)\hat{}C_2O$ (?)

Anisylsaure Salze. Die Anisylsäure sättigt 1 Atom Basis und giebt damit ziemlich beständige, zum Theil schön krystallisirende Salze. Sie löst sich in den wässerigen Lösungen der kaustischen Alkalien mit Leichtigkeit auf, und wird daraus durch Zusatz von Säuren vollständig wieder abgeschieden. Die unlöslichen, oder schwerlöslichen Verbindungen der Säure werden am besten durch doppelte Zersetzung aus dem Ammoniaksalze dargestellt.

Anisylsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.(C_{14}H_7O_2)\hat{}C_2O_3$ (Anisinäther), bildet sich durch Sättigen einer Auflösung der Säure in etwa 6 Theilen absoluten Alkohols mit Salzsäuregas bei einer Tempera-

[1]) Cahours, Annales de Chimie et de Phys. 3 sér. T. XXVII. p. 454.

Digitized by Google

tur von 60°. Bei nachheriger Destillation der Flüssigkeit bis zur Trockne geht eine saure alkoholische Flüssigkeit über, aus welcher Wasser den unreinen Anisinäther als eine schwere, darin untersinkende, Flüssigkeit fällt. Er wird durch Waschen mit verdünntem kohlensauren Natron, darauf mit heifsem Wasser gereinigt, über Chlorcalcium getrocknet, und zuletzt über Bleioxyd destillirt. Er bildet alsdann ein farbloses, schweres, ölartiges Liquidum von angenehmen aromatischem Geschmack und einem dem Anisöl ähnlichen Geruch, ist unlöslich in Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich, siedet zwischen 250 und 255°. In verschlossenen Gefäfsen erhält er sich unverändert; an der Luft wird er allmälig sauer. Durch Kochen mit Kalilauge wird er in Anisylsäure und Alkohol zerlegt. — Mit Ammoniak übergossen, verwandelt er sich nach einiger Zeit in Alkohol und Anisylbioxydamid (s. d.) (Anisamid), welches sich als fester krystallinischer Körper abscheidet. — Chlor und Brom wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur darauf ein, und erzeugen damit unter Entbindung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure chloranisinsaures und bromanisinsaures Aethyloxyd (s. d. unten). — Rauchende Salpetersäure löst ihn unter Wärmeentwickelung auf, und verwandelt ihn in nitranisylsaures Aethyloxyd, welches sich auf Zusatz von Wasser in krystallinischen Flocken ausscheidet.

Anisylsaures Ammoniumoxyd: $NH_4O.(C_{14}H_7O_2)\hat{}C_2O_3$, krystallisirt beim Abdampfen der wässerigen Lösung in Würfeln (Cahours) oder in prismatischen Tafeln mit rhombischer Basis (Laurent). Es enthält kein Krystallwasser; verliert sein Ammoniak beim Erwärmen bis 99° im luftleeren Raume und lässt reine Anisylsäure zurück.

Anisylsaurer Baryt schlägt sich beim Vermischen wässeriger Lösungen des Ammoniaksalzes und von Chlorbaryum nicht sogleich, sondern erst nach einigen Minuten in schwer löslichen, rhombischen Blättchen nieder.

Anisylsaures Bleioxyd: $PbO.(C_{14}H_7O_2)\hat{}C_2O_3 + aq.$, setzt sich beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit essigsaurem Bleioxyd als weifser, in kaltem Wasser unlöslicher, in heifsem Wasser ein wenig löslicher Niederschlag ab, krystallisirt aus der heifsen wässerigen Lösung in glänzend weifsen Schuppen, welche bei 120° getrocknet noch 1 Aeq. Krystallwasser zurückhalten.

Anisylsaures Kali krystallisirt in rhombischen oder sechseckigen Tafeln; das Natronsalz in Nadeln.

Anisylsaures Methyloxyd: $C_2H_3O.(C_{14}H_7O_2)\hat{}C_2O_3$, entsteht durch Destillation von 2 Th. wasserfreiem Holzgeist, 1 Th. krystallisirter Anisinsäure und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure, welche beim Zusammenmischen in der Kälte eine sehr intensive, carminrothe Farbe annehmen. Durch gelindes Erwärmen geht zuerst Holzgeist, später anisylsaures Methyloxyd als schweres, bald fest werdendes Oel in die Vorlage über. Um es zu reinigen, wird es zuerst mit einer heifsen Lösung von kohlensaurem Natron, nachher mit reinem Wasser gewaschen und zuletzt wiederholt aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt. Es bildet alsdann grofse weifse, glänzende Schuppen von angenehmem, schwachem, an Anisöl erinnernden Geruch, und brennendem Geschmack, ist im Wasser, selbst kochenden, unlöslich, in Alkohol und Aether, besonders in heifsem, sehr leicht löslich. Die Krystalle schmelzen nahe bei 47°, und

Digitized by Google

beim Erkalten erstarrt die Substanz wieder zu einer festen, weifsen, krystallinischen Masse. In höherer Temperatur destillirt der Aether unverändert über. Derselbe geht nicht wie das entsprechende salicylsaure Methyloxyd mit den Alkalien salzartige Verbindungen ein; mit concentrirter Kalilauge erhitzt, wird er in Holzgeist und Anisylsäure zerlegt. — Ammoniak verwandelt es in Anisamid und Alkohol.

Chlor und Brom wirken lebhaft auf den Aether ein und erzeugen damit Substitutionsproducte, chloranisylsaures und bromanisylsaures Methyloxyd (s. d. unten), worin 1 Aeq. Chlor oder Brom die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff einnehmen. — Rauchende Salpetersäure, in kleinen Antheilen hinzugefügt, bringt eine so heftige Reaction hervor, dass man das Gefäfs abkühlen muss, und verwandelt die Substanz in nitranisylsaures Methyloxyd.

Das anisylsaure Methyloxyd ist mit dem salicylsauren Aethyloxyd isomer.

Die übrigen Salze der Anisylsäure sind nicht näher untersucht. Die wässerige Lösung des Ammoniaksalzes giebt, mit Chlorstrontium vermischt, erst nach einiger Zeit eine aus kleinen sechsseitigen, sehr glänzenden Blättchen bestehende Fällung. Chlorcalcium bewirkt in concentrirter Lösung sogleich, in verdünnter erst nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag, schwefelsaure Magnesia keine Fällung. Das Silbersalz bildet einen in Nadeln krystallisirenden, in kochendem Wasser etwas löslichen, das Zink- und Quecksilberoxydulsalz einen weifsen, das Kupfersalz einen bläulich weifsen, das Eisenoxydsalz einen gelben, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag.

### Substitutionsproducte der Anisylsäure.

Durch directe Einwirkung von Chlor, Brom und Salpetersäure auf Anisylsäure, lassen sich daraus verschiedene Säuren ableiten, Substitutionsproducte derselben, welche an der Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff 1 Aeq. Chlor, Brom oder Untersalpetersäure enthalten, und hinsichtlich ihrer Entstehungsweise wie in ihrem Verhalten mit den entsprechenden Substitutionsproducten der Benzoësäure nahe übereinstimmen. Es entstehen dabei die secundären Anisylradikale: Chloranisyl $= (C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}O_2)\ddot{}C_2$, Bromanisyl $= (C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\Br\end{matrix}\right\}O_2)\ddot{}C_2$ und Nitranisyl $= (C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2)\ddot{}C_2$, als deren Sauerstoffverbindungen die Chloranisylsäure, Bromanisylsäure und Nitranisylsäure betrachtet werden müssen. Es ist bemerkenswerth, dass in der Anisylsäure bis jetzt nur 1 Aeq. Wasserstoff hat substituirt werden können, während sich der Substitutionsprocess in der Benzoësäure bis auf zwei und sogar drei Wasserstoffäquivalente erstreckt.

## Chloranisylsäure.

Syn: Chloranisinsäure, Chlordragonsäure; Chlorodragonesinsäure (Laurent).

Formel: $HO.C_{16}H_6ClO_5 = HO.(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}O_2)\ddot{}C_2O_3$.

Diese Säure entsteht unter Salzsäurebildung, wenn man trockenes Chlorgas in geschmolzene Anisylsäure leitet, oder wenn man die sehr fein gepulverte Säure in eine mit trockenem Chlorgas gefüllte Flasche bringt,

Digitized by Google

und einige Zeit damit in Berührung lässt. Sobald das Chlorgas aufhört, absorbirt zu werden, was man leicht daran erkennt, dass die gelbe Farbe desselben nicht weiter abnimmt, wird das überschüssige Chlor und das gebildete Salzsäuregas durch einen Strom trockener Luft ausgetrieben, darauf die gechlorte Anisylsäure mit kaltem Wasser gewaschen und wiederholt aus schwachem (40grädigem) Alkohol umkrystallisirt.

Die so erhaltene Chloranisylsäure bildet feine, sehr glänzende Nadeln mit rhombischer Basis, ist in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol, besonders kochendem, sehr leicht löslich, schmilzt bei etwa 176° und destillirt in höherer Temperatur unverändert über. Chlor, auch wenn es mehrere Tage im directen Sonnenlichte damit in Berührung ist, scheint sie nicht weiter zu verändern. — Concentrirte Schwefelsäure, damit gelinde erwärmt, löst sie in reichlicher Menge auf und setzt sie beim Erkalten in feinen Nadeln wieder ab. Nach Zusatz von Wasser scheidet sie sich vollständig und unverändert aus. — Mit einem Ueberschuss von kaustischem Baryt der trockenen Destillation unterworfen, wird sie ähnlich wie die Anisylsäure in Kohlensäure und Chloranisol zerlegt.

Die Chloranisylsäure ist mit chlorsalicylsaurem Methyloxyd isomer. Sie bildet mit den Alkalien in Wasser lösliche, krystallisirende, mit den Erden und schweren Metalloxyden meist schwerlösliche Salze.

Chloranisylsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}O_2)^{\frown}C_2O_3$,

entsteht durch Destillation einer mit Salzsäuregas gesättigten alkoholischen Lösung von Chloranisylsäure, oder zweckmäfsiger durch Einwirkung von trockenem Chlor auf anisylsaures Aethyloxyd, wobei sich diese Flüssigkeit unter Austausch von 1 Aeq. Wasserstoff gegen 1 Aeq. Chlor ganz in eine feste krystallinische Masse verwandelt. Dieselbe wird mit Wasser gewaschen, zwischen Fliefspapier ausgepresst und einige Mal aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung schiefst daraus in langen farblosen glänzenden Nadeln an, welche leicht schmelzbar sind und unverändert sublimirt werden können. Sie ist im Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether und Alkohol, besonders in kochendem. Kalilauge zerlegt sie beim Kochen in Chloranisylsäure und Alkohol.

Chloranisylsaures Methyloxyd: $C_2H_3O.(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}O_2)^{\frown}C_2O_3$,

wird auf ähnliche Weise wie die vorige Substanz gewonnen, mit der sie überhaupt in ihrem Verhalten nahe übereinstimmt. Kochende Kalilauge zerlegt sie in Chloranisylsäure und Holzgeist.

Die Chloranisylsäure bildet ferner mit Silberoxyd und Bleioxyd weifse unlösliche, mit Baryt, Strontian und Kalk schwer lösliche krystallinische Verbindungen, welche durch doppelte Zersetzung aus dem Ammoniaksalz erhalten werden.

## Bromanisylsäure.

Syn: Bromanisinsäure, Bromdragonsäure; Bromodragonesinsäure (Laurent).

Formel: $HO.C_{16}H_6BrO_5 = HO.(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\Br\end{matrix}\right\}O_2)^{\frown}C_2O_3$.

Fein gepulverte Anisylsäure, mit Brom übergossen, erhitzt sich unter Ausgabe einer reichlichen Menge Bromwasserstoffsäuregas, und man erhält ein röthlich gelbes Product, welches durch Waschen mit Wasser



Digitized by Google

von dem beigemengten überschüssigen Brom befreit werden kann. Darauf aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, setzt sich die Bromanisylsäure in Krystallnadeln ab, welche durch Pressen zwischen Fliefspapier und abermaliges Umkrystallisiren vollkommen weifs erhalten wird. Sie schiefst alsdann in feinen, weifsen, sehr glänzenden Nadeln an, schmilzt bei ungefähr 204°, und sublimirt in noch höherer Temperatur in irisirenden Blättchen. Ist unlöslich in Wasser, auch kochendes nimmt nur wenig davon auf, in kochendem Alkohol und Aether leicht löslich. Wird ein Gemenge der Säure mit Aetzkalk der trockenen Destillation unterworfen, so findet die nämliche Zerlegung statt, welche bromanisylsaures Kali beim Erhitzen für sich erleidet, nämlich in 2 Aeq. Kohlensäure und Bromanisol (s. d. unter Anisol). — Die Bromanisylsäure ist isomer mit dem bromsalicylsauren Methyloxyd.

Sie löst sich mit Leichtigkeit in den Alkalien auf, und bildet damit sehr lösliche krystallisirende Salze. Diese Lösungen erzeugen mit den Blei- und Silbersalzen weifse, unlösliche, mit Baryt-, Strontian- und Kalksalzen schwer lösliche, aus den verdünnten Lösungen sich allmälig in Nadeln absetzende Niederschläge.

Bromanisylsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\Br\end{matrix}\right\}O_2)^{\cdot}C_2O_3$,

entsteht unter starker Erhitzung und Entbindung von Bromwasserstoffsäuregas, wenn man Brom tropfenweise zu wasserfreiem anisylsauren Aethyloxyd hinzufügt, welches sich dabei in eine feste Masse verwandelt. Diese wird mit Wasser gewaschen, um das überschüssige Brom zu entfernen, darauf zwischen Fliefspapier gepresst und einige Male aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Der so gereinigte Aether bildet weifse, glänzende, in Alkohol und Aether lösliche, in Wasser unlösliche Nadeln, schmilzt schon bei mäfsiger Temperatur und lässt sich unzersetzt sublimiren. Ein Ueberschuss von Brom scheint ihn nicht weiter zu verändern. Durch kochende Kalilauge wird er in Alkohol und Bromanisylsäure zerlegt, welche nachher auf Zusatz von Säuren niederfällt.

Dieselbe Verbindung erhält man direct aus der Bromanisylsäure, wenn man eine Auflösung derselben in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas sättigt, erhitzt, und darauf mit Wasser vermischt. Das sich ausscheidende, noch unreine Product wird durch Waschen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, später mit reinem Wasser und Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt.

Bromanisylsaures Methyloxyd: $C_2H_3O.(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\Br\end{matrix}\right\}O_2)^{\cdot}C_2O_3$,

wird wie die vorhergehende Verbindung erhalten durch Behandlung von anisylsaurem Methyloxyd mit Brom oder durch Kochen einer mit ein wenig Schwefelsäure versetzten Lösung von Bromanisylsäure in Holzgeist, und auf die zuvor angegebene Weise gereinigt.

Es schiefst in farblosen, durchsichtigen Prismen an, schmilzt schon bei gelinder Wärme, und löst sich leicht in Alkohol und Holzgeist, besonders in der Wärme; Aether löst es weniger leicht, Wasser gar nicht. Kochende Kalilauge zerlegt es in Holzgeist und Bromanisylsäure.

Das bromanisylsaure Methyloxyd ist mit dem bromsalicylsauren Aethyloxyd isomer.

## Nitranisylsäure.

Syn: Nitranisinsäure, Nitrodragonsäure, Anisin-

Digitized by Google

salpetersäure, Anissalpetersäure, Dragonsalpetersäure; Nitrodragonesinsäure (Laurent).

Formel: $HO.C_{16}H_6NO_9 = HO.(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2)\ddot{C}_2O_3$.

Diese Säure, welche als Anisylsäure betrachtet werden muss, worin 1 Aeq. Untersalpetersäure die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff einnimmt, lässt sich direct aus der Anisylsäure bereiten, wenn man dieselbe mit rauchender Salpetersäure gelinde erwärmt, und die Lösung nachher mit Wasser fällt, welches die Nitranisylsäure in gelblichen Flocken niederschlägt. Am zweckmäfsigsten stellt man sie unmittelbar aus den Anisstearopten dar, dadurch dass man dasselbe mit Salpetersäure von 36° (1,33 specif. Gewicht) anhaltend und so lange kocht, bis die anfangs entstehende schwere ölige Substanz (anisylige Säure) vollständig verschwunden ist. Wird darauf die saure Flüssigkeit mit Wasser vermischt, so scheidet sich die gebildete noch unreine Nitranisylsäure in gelben Flocken ab. Letztere wird mit Wasser so lange gewaschen, bis das Durchlaufende nicht mehr merklich sauer schmeckt, darauf in Ammoniak gelöst, und das Ammoniaksalz aus Wasser umkrystallisirt, bis es farblos ist. Durch Zusatz einer Säure zu der Lösung des reinen Ammoniaksalzes fällt alsdann die Nitranisylsäure in gelblich weifsen Flocken nieder, welche man durch Waschen mit destillirtem Wasser vollends reinigt. — Ueber ihre Darstellung aus dem Esdragonöl vermittelst Salpetersäure finden sich im Art. Esdragonsäure (Nitrodragonesinsäure) Bd. II, S. 976 und 977 ausführliche Angaben.

Die auf obige Weise erhaltene Nitranisylsäure ist eine gelblich weifse, geruch- und geschmacklose lockere Substanz, fast unlöslich in kaltem Wasser, nur wenig löslich in kochendem Wasser, woraus sie sich beim Erkalten in Gestalt kleiner glänzender Nadeln abscheidet. Alkohol, so wie Aether, nimmt in der Wärme ziemlich viel davon auf; die gesättigte Lösung gerinnt beim Erkalten, aus einer verdünnten Lösung setzt sie sich beim freiwilligen Verdunsten in Krystallen ab. Auch in siedender Salpetersäure ist sie ziemlich leicht löslich, und schiefst daraus beim Erkalten in kleinen abgestumpften, vierseitigen Prismen an. Sie schmilzt zwischen 175° und 180°, lässt sich aber nur in kleinen Quantitäten unverändert destilliren. Bei Anwendung gröfserer Mengen wird sie zum Theil zersetzt und unter Verbreitung eines erstickenden Geruchs geschwärzt. Dieselbe Zersetzung erleidet sie beim Erhitzen mit Aetzbaryt. — Von kochender rauchender Salpetersäure wird sie in Kohlensäure und Binitranisol (s. d. unter Anisol) verwandelt. Phosphorsuperchlorid verwandelt sie unter Salzsäureentbindung und Bildung von Phosphoroxychlorid, gleich wie die Anisylsäure, in eine dunkelgelbe, bei sehr hoher Temperatur siedende Flüssigkeit, ohne Zweifel Nitranisylbioxychlorid: $(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2)\ddot{C}_2\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.$ welche sich an der Luft in Salzsäure und Nitranisylsäure zersetzt, und mit Alkohol Nitranisinsäureäther liefert (Cahours).

Die Nitranisylsäure ist isomer mit nitrosalicylsaurem Methyloxyd.

Sie bildet mit den Alkalien lösliche, krystallisirende, mit den übrigen Metalloxyden meist unlösliche Verbindungen. Das Ammoniaksalz krystallisirt in schönen, kugelförmig vereinigten Nadeln.

Nitranisylsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2)\ddot{C}_2O_3$, scheidet sich aus einer gelinde erwärmten Auflösung von Anisylsäure-



Digitized by Google

äther in rauchender Salpetersäure, zu gleichen Theilen, durch Zusatz von Wasser in gelblichen Flocken aus. Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn man eine Auflösung von Nitranisylsäure in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas sättigt, so lange die sich von selbst erhitzende und auf einer Temperatur von 60° bis 70° erhaltene Flüssigkeit noch davon absorbirt. Sie nimmt dabei eine gelbliche Farbe an und lässt nachher auf Zusatz von Wasser den Aether in gelblichen, dicken voluminösen Flocken fallen. Er wird darauf durch Waschen mit wässerigem Ammoniak von etwa noch unveränderter Nitranisylsäure befreit, nachher mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt, woraus er in grofsen, stark glänzenden Tafeln von ausnehmender Schönheit anschiefst. Er ist im Wasser unlöslich, in heifsem Alkohol in reichlicher Menge, in kaltem wenig löslich, schmilzt bei 98° bis 100°. Alkoholische Kalilauge zerlegt ihn in Alkohol und Nitranisylsäure. — Concentrirte Schwefelsäure löst ihn schon in der Kälte, noch besser in der Wärme auf. Aus der heifsen Lösung scheidet sich ein Theil beim Erkalten krystallinisch aus. Durch Zusatz von Wasser wird Alles gefällt. — Brom verändert den Aether nicht.

Nitranisylsaures Methyloxyd: $C_2H_3O.(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\N\,O_4\end{matrix}\right\}O_2)\ddot{C}_2O_3$,

bildet sich genau auf dieselbe Weise, wie die vorige Verbindung, nämlich durch Auflösung von anisylsaurem Methyloxyd in rauchender, gelinde erwärmter Salpetersäure, oder durch Aetherificiren einer Lösung der Nitranisylsäure in Holzgeist mit Salzsäure. Auch kann man es durch Kochen einer Mischung von Holzgeist, verdünnter Schwefelsäure von 66° und Nitranisylsäure erhalten. Auf die bei der Aethylverbindung angegebene Weise gereinigt und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt, erhält man es in breiten gelblichen Blättchen, welche der Aethyloxydverbindung äufserst gleichen. Es ist in Wasser unlöslich, in heifsem Alkohol und Holzgeist leicht löslich, und scheidet sich daraus beim Erkalten fast ganz wieder aus; schmilzt bei ohngefähr 100° und lässt sich in höherer Temperatur unzersetzt verflüchtigen. — Kalilauge zerlegt es in Holzgeist und Nitranisylsäure. — Es ist mit dem nitrosalicylsauren Aethyloxyd isomer.

Aus Laurent's Untersuchung[1]) über die Anisylsäure (Dragonsäure) scheint hervorzugehen, dass die Nitranisylsäure mit der Anisylsäure, Chloranisylsäure und Bromanisylsäure eigenthümliche Doppelsäuren liefert, welche zwei Atome Basis sättigen. Die beiden letzten lassen sich durch directe Einwirkung von Chlor und Brom auf die erstere erhalten; die Doppelverbindung von Nitranisylsäure mit Anisylsäure bildet sich nach Laurent neben Anisylsäure und Nitranisylsäure, wenn man Esdragonöl durch Salpetersäure oxydirt. Ob jene Doppelsäuren oder ihre Salze sich durch bloſses Vermischen der dieselben zusammensetzenden beiden Verbindungen darstellen lassen, ist nicht durch Versuche ermittelt. Laurent hält sie nicht für Doppelsäuren; er nimmt vielmehr das Atomgewicht der Anisylsäure zwei Mal so hoch an, und betrachtet sie als eine zweibasische Säure $= 2\,HO.C_{32}H_{14}O_{10}$, und damit in Uebereinstimmung die Nitranisylsäure und Chloranisylsäure als Anisylsäuren, worin je 2 Aeq. Wasserstoff durch Untersalpetersäure oder Chlor vertreten sind,

[1]) Revue scientifique et industrielle, No. 31. Juillet 1842, pag. 5. und Journal für prakt. Chemie Bd. 27, S. 239 ff.

Digitized by Google

die Doppelsäure von Anisylsäure mit Nitranisylsäure als zweibasische Anisylsäure, welche 1 Aeq. Untersalpetersäure statt 1 Aeq. Wasserstoff enthält $= 2\,HO.C_{32}H_{18}(NO_4)O_{10}$, die Doppelsäure von Nitranisyl- mit Chloranisylsäure für zweibasische Anisylsäure, in welcher 1 Aeq. Untersalpetersäure und 1 Aeq. Chlor 2 Aeq. Wasserstoff substituiren $= 2\,HO.C_{32}H_{12}(NO_4)ClO_{10}$ u. s. w.

Anisylsäure mit Nitranisylsäure, — Nitrodragonasinsäure (Laurent).

Formel: $HO.(C_{14}H_7O_2)\ddot{C}_2O_3 + HO.(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2)\ddot{C}_2O_3$.

Sie bildet sich bei der Darstellung der Anisylsäure durch Erhitzen von Esdragonöl mit Salpetersäure (auf die Bd. II, S. 978 im Art. Esdragonsäure beschriebene Weise) als Nebenproduct zugleich mit etwas Nitranisylsäure, und ist in der ammoniakalischen Mutterlauge enthalten, woraus sich das anisylsaure (esdragonsaure) Ammoniak abgesetzt hat. Um sie daraus zu gewinnen, von der noch beigemengten Anisylsäure und Nitranisylsäure zu trennen, wird jene Mutterlauge ihrer Ammoniaksalze zur Syrupsconsistenz abgedampft und der Rückstand in siedendem Alkohol gelöst, worauf sich beim Erkalten ein krystallinischer Niederschlag abscheidet, welcher gröfstentheils aus dem Ammoniaksalze der Doppelsäure besteht; durch theilweises Verdunsten der davon abgegossenen alkoholischen Lösung und Abkühlung wird davon noch mehr erhalten, welche Operation mit der jedesmaligen Mutterlauge noch einige Male wiederholt werden kann. Die so gesammelten Krystallisationen werden nach einander von Neuem in siedendem Alkohol aufgelöst und diese Lösung in Gefäfsen mit engem Halse langsam erkalten gelassen.

Das Ammoniaksalz der Doppelsäure schiefst dabei in strahligen Halbkugeln an, welche sich zuerst an der Oberfläche der Flüssigkeit bilden, hernach zu Boden fallen und sich allmälig vergröfsern. Sobald sich andere Krystalle als einzelne Nadeln auszuscheiden beginnen, gieſst man die überstehende Mutterlauge ab, reinigt die gewonnene Krystallmasse durch noch einige Male wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, und löst sie zuletzt in heifsem ammoniakalischen Wasser auf.

Durch Zusatz von Salpetersäure fällt dann die Doppelsäure in Gestalt eines voluminösen weifsen Niederschlages zu Boden. Sie wird auf ein Filter gebracht, mit Wasser sorgfältig gewaschen, getrocknet und aus heifsem Alkohol krystallisirt, sie schiefst alsdann beim Erkalten in farblosen, geruch- und geschmacklosen platten rhombischen Nadeln an mit Winkeln von 100° bis 102°. Sie ist im Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol, besonders kochendem, ziemlich leicht löslich, schmilzt bei 185° und erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Masse. Sie lässt sich unverändert nur in kleinen Mengen sublimiren.

Sie giebt, wie die übrigen Anisylsäuren, mit den Alkalien leicht lösliche Salze. Das Ammoniaksalz erhält man durch Verdunsten der Lösung, wenn man von Zeit zu Zeit wieder Ammoniak hinzufügt, in Gestalt eines Syrups. Wenn man verdunstet, ohne Ammoniak hinzuzufügen, so geht mit den Wasserdämpfen die Hälfte desselben weg und man erhält ein saures Salz, welches in halbkugligen, aus feinen Nadeln zusammengesetzten Warzen krystallisirt. Ihre Verbindungen mit den Erden und den übrigen Metalloxyden sind meist unlöslich; die mit den Erden setzen sich aus verdünnten Lösungen allmälig in Krystallen ab.

Digitized by Google

Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf diese Doppelsäure erhält man die beiden folgenden Verbindungen:

Nitranisylsäure mit Chloranisylsäure, — Nitrochlorodragonesinsäure (Laurent).

Formel: $HO.(C_{14}\begin{Bmatrix}H_6\\NO_4\end{Bmatrix}O_2)^{-}C_2O_3 + HO.(C_{14}\begin{Bmatrix}H_6\\Cl\end{Bmatrix}O_2)^{-}C_2O_3$.

Entsteht, wenn man in die vorhergehende geschmolzene Doppelsäure so lange Chlorgas leitet, als noch Salzsäure entbunden wird. Das gebildete noch unreine Product wird mit Wasser gewaschen, und in heifsem Alkohol aufgelöst, worauf die reine Säure in farblosen kleinen Nadeln krystallisirt, die in ihren Löslichkeitsverhältnissen mit der vorigen übereinstimmt. Sie schmilzt bei 170°; stärker erhitzt sublimirt sie in nadelförmigen schiefen Prismen. Ihre Salze scheinen denen der vorigen Säure ganz ähnlich zu seyn.

Nitranisylsäure mit Bromanisylsäure, — Nitrobromodragonesinsäure (Laurent).

Formel: $HO.(C_{14}\begin{Bmatrix}H_6\\NO_4\end{Bmatrix}O_2)^{-}C_2O_3 + HO.(C_{14}\begin{Bmatrix}H_6\\Br\end{Bmatrix}O_2)^{-}C_2O_3$.

Sie bildet sich unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure, wenn man die Doppelsäure von Anisylsäure mit Nitranisylsäure mit Brom gelinde erwärmt; das erhaltene Substitutionsproduct wird auf dieselbe Weise, wie die vorige Verbindung gereinigt, mit der sie in fast allen Punkten genau übereinstimmt. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 170 und 180°. Ihre Salze sind ebenfalls nicht genauer untersucht. *H. K.*

## Anisylwasserstoff, syn mit Anisylige Säure.

## Anitrohumussäure, Anitrokrensäure, Anitrooxykrensäure, Anitrosatzsäure,

von Hermann vorgeschlagene Namen für verschiedene stickstofffreie humusartige Materien, s. Humus, Bd. III, S. 938, und Journal für prakt. Chemie, Bd. 22, S. 65, und Bd. 23, S. 375.

## Anthracen, Anthracin, syn. mit Paranaphtalin (s. d.).

## Anthracokali,

von ἄνθραξ, (Steinkohle) und Kali, ein von Polga gegen Flechte empfohlenes Heilmittel. Es wird dargestellt, indem man 7 Unzen geschmolzenes Aetzkali über dem Feuer mit 5 Unzen höchst fein gepulverter Steinkohle zusammenreibt, dann vom Feuer nimmt und das Reiben noch so lange fortsetzt, bis man ein gleichförmiges, schwarzes Pulver erhalten hat, welches in trockenen, wohl verstopften Gläsern aufzubewahren ist. Dies ist das *Anthracokali simplex*. Geschwefeltes Anthracokali erhält man, wenn dem Steinkohlenpulver zuvor $^1/_2$ Unze Schwefelblumen zugesetzt ist.

Nach Wittstein soll man nicht Steinkohle, sondern Braunkohle nehmen und die geschmolzene Masse in einem eisernen Löffel so lange heifs erhalten, bis kein Aufblähen mehr stattfindet. Ein solches Präparat stellt ein sammtschwarzes, abfärbendes, bituminös riechendes Pulver dar, das an der Luft Feuchtigkeit anzieht, stark alkalisch reagirt und zugleich laugenhaft und rufsartig schmeckt. Es löst sich in Wasser

Digitized by Google

gröfstentheils mit tiefbrauner Farbe auf. Die Lösung enthält humussaures Kali, gebildet aus dem Bitumen der Braunkohle, aufserdem Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure und Thonerde, die durch das schmelzende Kali aus der Braunkohle aufgenommen wurden. Zusatz von Säuren bewirkt einen Niederschlag von Humussäure und die Entwickelung eines bituminösen Geruchs. Das *Anthracokali sulphuratum* enthält überdies eine gewisse Menge Einfach-Schwefelkalium. *Wp.*

Anthranilsäure s. Carbanilidsäure unter Anilidsäuren S. 229.

Antiarharz. Von Pelletier und Caventou[1]) im *Upas antiar*, dem Safte des Upas-Baumes (*Antiaris toxicaria*) entdeckt, dessen sich die Eingebornen des indischen Archipelagus zum Vergiften ihrer Pfeile bedienen. Von Mulder[2]) näher untersucht. Formel: $C_{16}H_{12}O$.

Aus dem trockenen Safte des Upas-Baumes wird es mit Aether, auch mit kochendem Alkohol ausgezogen, aus welchem letzteren es sich beim Erkalten in weifsen Flocken niederschlägt. Durch Auskochen mit Wasser und nochmaliges Auflösen in heifsem Alkohol gereinigt, setzt es sich während der Abkühlung in schneeweifsen Flocken ab. — Das Antiarharz hat keinen Geruch, bei 20° ein specif. Gewicht von 1,032; es kann zu feinem Pulver gerieben werden und ist bröckelig und glasartig von Bruch; zwischen den Fingern gehalten, klebt es. Es schmilzt bei 60°, lässt sich in lange Fäden ziehen und giebt beim Erkalten eine helle, durchscheinende, farblose Masse; bei 225° ändert es noch nicht seine Farbe. In Wasser ist es unlöslich, schmilzt in demselben bei 80° zu einer zähen farblosen Flüssigkeit. Alkohol löst bei 20° $^1/_{325}$ Thl., bei Siedehitze $^1/_{44}$ Thl., Aether bei 20° $^2/_3$ Thl.; in flüchtigen Oelen ist es ebenfalls löslich; diese Lösungen röthen Lackmus nicht. Bei gewöhnlicher Temperatur löst concentrirte Schwefelsäure es mit gelber, beim Erwärmen mit schwarzer Farbe unter Zersetzung auf. Durch Salpetersäure wird es gelb, durch Salzsäure nicht verändert, nur etwas aufgelöst. Es absorbirt weder trockenes Salzsäure-, noch trockenes Ammoniakgas. In schwacher Kalilauge vertheilt es sich beim gelinden Erwärmen in lange Fäden, und bildet damit beim Kochen eine Emulsion; starke Kalilauge löst nur wenig davon. — Eine alkoholische Lösung von Bleizucker fällt die alkoholische Lösung des Antiarharzes nicht, aber auf Zusatz von Wasser bildet sich ein flockiger Niederschlag. Sammelt man diesen auf einem Filter, wäscht ihn aus und trocknet über Schwefelsäure, so erhält man eine pflasterartige Masse, die beim Erwärmen weich wird und in 100 Thln. aus 23,44 Bleioxyd und 76,56 Harz besteht. Mulder glaubt, dass in demselben 3 At. Harz mit 1 At. Bleioxyd verbunden sind; das aus dieser Verbindung gefundene Atomgewicht, 4555, muss also durch 3 dividirt werden, um das richtige zu erhalten, welches dann 1518 ist und sehr gut mit dem aus der oben angegebenen Formel berechneten, 1472, übereinstimmt.

Dieses Harz besitzt nicht die giftigen Wirkungen des Upas. *Lp.*

Antiarin. Zugleich mit dem Antiarharz (s. d.) von Pelletier und Caventou und von Mulder in dem *Upas antiar* entdeckt, in wel-

---

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. Sér. I, T. XXVI. p. 57;

[2]) Natuur en Scheikundig Archief. Deel 5, Stuk 2. 1837; auch: Annalen der Physik, Bd. XLIV, p. 419.

Digitized by Google

chem es zu 3,5 Procent enthalten ist und dessen giftige Eigenschaften ihm zuzuschreiben sind.

Formel der krystallisirten Verbindung: $C_{14}H_{10}O_5 + 2$ aq.

Das Upas wird mit kochendem Alkohol zu wiederholten Malen ausgezogen, der Alkohol, nachdem sich beim Erkalten das Antiarharz ausgeschieden hat, verdampft und der Rückstand mit Wasser ausgekocht, welches nach dem Verdunsten kleine, schon ziemlich weifse Krystalle von Antiarin absetzt, die jedoch bei nochmaligem Auflösen in kochendem Wasser und Filtriren zu schönen silberweifsen, glänzenden Krystallblättchen erstarren, ähnlich denen des äpfelsauren Bleioxyds. — Es ist ohne Geruch, specifisch schwerer als Wasser, verliert an der Luft weder seinen Glanz, noch zieht es Feuchtigkeit an. Bei 22°,5 bedarf es 254 Thle. Wasser, 70 Thle. Alkohol, 2792 Thle. Aether, bei Siedhitze 27,4 Thle. Wasser zur Lösung, welche weder sauer noch alkalisch reagirt. Von verdünnten Säuren wird es aufgelöst; von concentrirter Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur braun und zersetzt, dagegen lösen es concentrirte Salzsäure oder Salpetersäure ohne Veränderung; auch durch verdünnte Kalilauge oder Ammoniak wird es aufgelöst. Bis 220°,6 erhitzt, schmilzt es zu einer hellen, durchscheinenden Flüssigkeit und giebt nach der Abkühlung eine glasartige, feste Substanz; bei 240°,5 wird es braun, sublimirt nicht, sondern giebt sauer reagirende Dämpfe.

Das krystallisirte Antiarin enthält 2 At. Krystallwasser, die bei 112° entweichen, ohne dass dadurch der Glanz oder das Ansehen verändert wird. Es enthält keinen Stickstoff und kann deshalb nicht zu den Alkaloiden gezählt werden. Auch geht es keine Verbindung mit Säuren ein, selbst in trockenem Salzsäuregas nimmt es nicht an Gewicht zu.

Das Antiarin scheint absolut giftig und tödtlich zu seyn. Die geringste Menge in eine Wunde gebracht, hat fast jedes Mal nach längerer oder kürzerer Zeit den Tod zur Folge. Dennoch ist es nicht giftiger, als das Upas selbst, welches daher rührt, dass das an und für sich schwer lösliche Antiarin sich in Zucker und Extract, mit welchen es im Upas verbunden vorkommt, leicht löst. *Lp.*

**Antichlor.** Mit diesem Namen hat man in neuerer Zeit sehr verschiedene Stoffe belegt, welche vorgeschlagen sind, um das nach dem Bleichen des Papiers von diesem hartnäckig zurückgehaltene freie Chlor zu entfernen oder wenigstens in eine unschädliche, leicht auszuwaschende Verbindung überzuführen. Zuerst wurde neutrales schwefligsaures Natron dazu vorgeschlagen [1]) und im krystallisirten Zustande in den Handel gebracht, später als sogenanntes wasserfreies Antichlor, wie man es erhält, wenn trockenes kohlensaures Natron in dünnen Lagen der Einwirkung von schwefligsaurem Gase ausgesetzt wird. Es scheint, dass statt dieses Präparats bisweilen die zur Trockne verdampfte, oft nur 3 — 4 Procent schwefligsaures Natron enthaltende Mutterlauge, von der Sodabereitung aus Kochsalz herrührend, verkauft ist.

Später wurde unterschwefligsaures Natron empfohlen. Anthon [2]) hat eine sehr praktische Methode zur Bereitung dieses Salzes in genügend reinem Zustande angegeben. Er vermengt 4 Thle. trockenes

---

[1]) Dingl. Polyt. Journ. Bd. 94, S. 313.
[2]) Dingl. Polyt. Journ. Bd. 100, S. 76.

Digitized by Google

Glaubersalz mit 1 — $1^1/_4$ Thl. gepulverter Holzkohle, befeuchtet das Gemenge und setzt es, in einen Tiegel oder ein eisernes Gefäfs gepackt, 6 — 10 Stunden der Rothglühhitze, z. B. an einer passenden Stelle im Töpferofen, aus. Die Hitze soll nur ein Zusammensintern der Masse bei der Reduction zu Schwefelnatrium, nicht aber ein Schmelzen derselben bewirken, was jedoch leicht zu treffen ist, da ein gröfserer Zusatz von Holzkohlenpulver die Schmelzbarkeit sehr vermindert und sonst nicht wesentlich nachtheilig ist.

Die aus dem Gefäfs genommene, zerdrückte Masse wird, mit 44 ihres Gewichtes Wasser befeuchtet, in dünnen Lagen der Einwirkung einer Atmosphäre von schwefligsaurem Gase ausgesetzt. Bei dem Befeuchten erwärmt sich die Masse stark und erscheint nach einiger Zeit wieder ganz trocken. — Das Befeuchten aber ist unerlässlich, da die schweflige Säure auf trockenes Schwefelnatrium gar nicht einwirkt. Die Absorption des schwefligsauren Gases geht unter starker Wärmeentwickelung rasch vor sich und die Masse wird feucht. Dabei findet zuletzt Schwefelwasserstoffentwickelung und Abscheidung von etwas Schwefel statt. Man soll jedoch die Operation unterbrechen, bevor alles Schwefelnatrium zersetzt ist, weil letzteres, in geringer Menge beigemengt, die sonst sehr rasche Oxydation des unterschwefligsauren Salzes an der Luft zu Glaubersalz verhindert. Nach dem Erkalten erscheint das Pulver wieder trocken und grau und sein Gewicht beträgt etwa $^2/_3$ mehr als das des angewandten Schwefelnatriums. Für die vorgeschlagene Anwendung schadet der kleine Gehalt an Schwefelmetall nicht und die Kohle kann nach dem jedesmaligen Auflösen bei der Anwendung leicht abfiltrirt werden. Will man es rein erhalten, so schüttelt man es am besten mit Alkohol, um das Schwefelnatrium aufzulösen und lässt die wässerige filtrirte Lösung krystallisiren.

Für geringere Papiersorten hat man Schwefelcalcium mit Erfolg angewendet, welches man durch Kochen von Schwefel mit Kalkmilch darstellt (74 Thle. Schwefelblumen mit 26 Thln. frisch gebranntem Kalk, den man zu einer nicht zu verdünnten Kalkmilch mit Wasser angerührt hat). Dasselbe wird noch leichter erhalten, wenn man 40 Thle. Schwefelcalcium (durch Glühen von 52 Thln. gebranntem Gyps mit Kohle dargestellt) mit 60 Thln. Schwefel und hinreichendem Wasser kocht, bis beinahe vollständige Lösung erfolgt ist. Der bei der späteren Anwendung des Salzes sich ausscheidende Schwefel ist wenig gefärbt, sehr zart und nimmt die Druckfarbe gut auf. Das Papier behält aber leicht einen übeln Geruch. Bei Anwendung der genannten Substanzen entsteht schwefelsaures Salz und Chlormetall, die leicht auswaschbar und ohne merklichen Einfluss auf die Pflanzenfaser sind. Ob wirklich alles Chlor gebunden und entfernt sey, ist leicht zu entdecken, wenn ein verdünnter Stärkekleister mit etwas Jodkalium versetzt und nach dem Erkalten mit einer Probe der auf freies Chlor zu untersuchenden Flüssigkeit oder Papiermasse geschüttelt wird. Ist noch eine Spur davon vorhanden, so wird sogleich Jod in Freiheit gesetzt, welches alsdann mit der Stärke die bekannte blaue Verbindung erzeugt. Will man sich überzeugen, ob man einen Ueberschuss des Antichlors angewendet hat, so darf man nur eine Portion des Stärkekleisters durch einen einzigen Tropfen Chlorkalklösung blau färben und dann etwas von der zu prüfenden Flüssigkeit zusetzen. Diese muss entfärbend auf die Jodstärke wirken, falls sie überschüssiges Antichlor enthält.

Digitized by Google

Da das schwefligsaure und unterschwefligsaure Natron sich bei Zutritt der Luft nicht lange unverändert erhalten und zuletzt ganz in Glaubersalz übergehen, also unwirksam werden, so haben Bobierre und Moride vorgeschlagen, eine Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure als Antichlor zu benutzen. 26 Grm. Zinnchlorür nehmen 9 Grm., also beinahe 3 Liter Chlorgas auf. Es würde zweckmäfsig seyn, nach vollendeter Einwirkung so viel kohlensaures Natron zuzugiefsen, als erforderlich ist, um die Salzsäure zu sättigen, welche zur Lösung des Chlorürs gedient hat, da dieselbe im freien Zustande, wenn sie durch Auswaschen nicht vollständig entfernt ist, eben so nachtheilig, wie das Chlor selbst wirkt. Denn gerade auf der Verminderung des Auswaschens beruht die Wichtigkeit der Anwendung des Antichlors in der Papierfabrikation, indem durch das Auswaschen viel feingemahlenes Zeug und Zeit verloren geht. Der durch das Zinnsalz entstehende Niederschlag ist vollkommen weifs und zart, also unschädlich. *V.*

* **Antimon.** Ein sehr bemerkenswerthes Vorkommen von Antimon ist das neben Arsen, Zinn, Blei und Kupfer in sehr vielen eisenhaltigen Mineralwässern, wie Will[1]) z. B. von den Rippoldsauer Quellen nachgewiesen hat. Diese Metalle finden sich darin meistens nur in äufserst geringer Menge und lassen sich gewöhnlich am besten in den ocherartigen Absätzen dieser Gewässer nachweisen.

In Folge eines Streites über die Zulänglichkeit der Bd. I, S. 416 gegebenen Vorschrift, durch Schmelzen von Antimonmetall mit $^1/_{16}$ Schwefelantimon und $^1/_8$ kohlensaurem Natron das Antimon vollständig von Arsen zu befreien, hat Bensch[2]) die dabei stattfindenden Verhältnisse näher untersucht und gefunden, dass die Vorschrift vollständig befriedigende Resultate liefert, wenn das Antimon eisenhaltig ist, was gewöhnlich der Fall zu seyn pflegt. Im entgegengesetzten Falle muss man dem Regulus bei der ersten Schmelzung noch 2 Procent Schwefeleisen zusetzen. Die Hitze soll dabei nicht höher gesteigert werden, als dass die Masse ruhig fliefst. Bei höherer Temperatur entsteht durch Einwirkung der Kieselsäure des Tiegels eine heftigere Kohlensäureentwickelung und der Tiegel wird zu sehr angegriffen. Gleichzeitig macht Bensch darauf aufmerksam, dass man das Durchsickern des Metalls durch den Tiegel leicht vermeiden kann, wenn man denselben mit etwas getrockneter Soda vorher einreibt, bis zur Verglasung damit erhitzt und erst dann das zu reinigende Metall nebst der Beschickung in kleinen Portionen einträgt.

Ferner hat Meyer[1]) durch analytische Versuche die Unlöslichkeit des geglühten antimonsauren Natrons nachgewiesen und die Bd. I, S. 417 von Wöhler angegebene Reinigungsmethode in den relativen Verhältnissen abgeändert. Er vermischt 10 Thle. des gepulverten Regulus mit $12^1/_4$ Thle. Chilisalpeter und nur 5 Thln. trockenem kohlensauren Natron, erhitzt bis zum schwachen Glühen und laugt die Masse sorgfältig aus. Das zurückbleibende antimonsaure Natron wird nach dem Trocknen mit seinem halben Gewicht an Weinstein zusammengeschmolzen und liefert einen vollkommen arsenfreien Regulus, der bei Meyer's Versuchen auch frei von Natrium und Kalium war.

---

[1]) Annalen der Chemie. Bd. 61, S. 192 ff.
[2]) Annalen der Chemie. Bd. 63, S. 273.
[3]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 66. S. 236.

Digitized by Google

Nach Artus und Wittstein eignet sich das Algarothpulver gut zur ökonomischen Darstellung des reinen Antimonmetalls. Ersterer vermengt 5 Thle. Algarothpulver mit 4 Thln. kohlensaurem Natron, dem 1 Thl. Kohlenpulver zugesetzt ist, und schmilzt das Gemenge 15 — 20 Minuten lang. Letzterer vermischt das Oxyd nur mit $^1/_8$ seines Gewichtes Kohle, drückt das Gemenge fest in einen Tiegel, bedeckt es mit einer 2 Zoll dicken Lage verknisterten Kochsalzes, und erhitzt langsam zum schwachen Glühen, wobei die zusammensinternde Masse immer wieder fest eingedrückt wird. Die von der Schlacke eingeschlossenen Metallkörner lassen sich bei der Leichtlöslichkeit jener leicht gewinnen. Capitaine schlägt vor, Brechweinstein zu verkohlen und die überschüssige Kohle durch allmälig auf die schmelzende Masse geworfenen Salpeter zu verbrennen. Reines, arsenfreies Antimon lässt sich auf diese Art allerdings erhalten, es ist aber jedenfalls das kostspieligste Verfahren und ein Vorzug vor den übrigen Methoden nicht einzusehen, da die Aufnahme von Alkalimetall nicht verhindert ist. Letzteres soll man durch längeres Liegenlassen im Wasser vollständig entfernen können.

Die Befreiung des Regulus von Blei gelingt im Gegensatz zu dem Bd. I, S. 417 Angeführten nach Versuchen von Otto auf trockenem Wege sehr leicht und vollständig durch Zusammenschmelzen des bleihaltigen Regulus mit etwas Schwefelantimon, welches selbst natürlich nicht bleifrei zu seyn braucht. Alles Blei verwandelt sich in Schwefelblei, so lange hinreichend Schwefel dazu vorhanden ist.

Die Verbindung des Antimons mit dem Chlor findet so energisch statt, dass wenn man in ein hohes mit Chlorgas gefülltes Gefäfs fein gepulvertes Antimon fallen lässt, jedes einzelne Stäubchen während seines Herabfallens mit einer intensiven Lichterscheinung zu Antimonsuperchlorid verbrennt. Nach Schrötter und Dumas wirkt durch Abkühlung mittelst fester Kohlensäure flüssig gemachtes Chlor gar nicht auf Antimon, selbst wenn man jenes darüber abdampfen lässt. Nach Donny und Mareska wirkt jedoch Antimon nur dann nicht auf das flüssige Chlor, wenn es selbst gleich stark (bis — 90°) abgekühlt ist. Besitzt es die Lufttemperatur, so erzeugt es beim Hineinwerfen eine lebhafte Licht- und Wärmeentwickelung. Ueber Antimon, welches in einer mit starrer Kohlensäure umgebenen Röhre enthalten ist, kann man trockenes Chlorgas leiten, ohne dass eine Einwirkung stattfindet.

Thompson und Pfaff haben zuerst in Folge der von Marsh vorgeschriebenen Arsenwasserstofferzeugung Behufs der Entdeckung von Arsen die Beobachtung von Despretz bestätigt, dass die Legirung von gleichen Theilen Zink und Antimon, mit verdünnten Säuren übergossen, Antimonwasserstoff liefert. Auch wenn Antimonverbindungen, aus denen Zink das Antimon zu reduciren vermag, zu Zink, welches mit verdünnter Säure übergossen ist, hinzugesetzt werden, so entwickelt sich neben reinem Wasserstoff Antimonwasserstoff. Marchand [1]) scheint den auch schon von Ruhland beobachteten festen, selbstentzündlichen Antimonwasserstoff durch Zerlegung einer Salmiaklösung mittelst der galvanischen Batterie, deren negativen Pol ein Antimonstab bildete, erhalten zu haben.

Ueber die Entdeckung eines Arsengehalts im Antimon und die Er-

---

[1]) Journ. für prakt. Chemie. Bd. 34, S. 381.

Digitized by Google

kennung derselben bei gemeinsamen Vorkommen s. unten den Art. Arsen, Bestimmung ff.

Millon[1]) hat gezeigt, dass sich Antimon aufserordentlich lange in dem thierischen Körper hält und in allen Organen, sogar in den Knochen und dem Fett nachgewiesen werden kann, selbst wenn seit der Aufnahme Monate verstrichen sind. Besonders die Leber scheint viel davon zu enthalten und ihre Gröfse bedeutend zuzunehmen, wenn Thiere längere Zeit Antimonpräparate, der Nahrung beigemengt, erhalten. *V.*

* **Antimon, Bestimmung und Trennung desselben von anderen Metallen.** Die nachfolgenden Zusätze zu dem Bd. I, S. 420 Angeführten sind vorzüglich H. Rose's Arbeiten entlehnt.

Wenn ein besonderer Grund für Vermeidung des Zusatzes von Weinsäure vorhanden ist, so lässt sich das Antimon auch dann noch vollständig aus einer Lösung fällen und in Schwefelantimon verwandeln, wenn man nur so weit mit Wasser verdünnt, dass eben eine Trübung entsteht. Bei viel Königswasser enthaltenden Lösungen wird zuerst meistens eine grofse Menge von Schwefelwasserstoff zersetzt und Schwefel in grofser Menge niedergeschlagen; man muss daher den Salpetersäuregehalt durch Erwärmen mit überschüssiger Salzsäure vor dem Verdünnen der Flüssigkeit stets möglichst zu entfernen suchen. — Die Fällung darf nie aus concentrirten Lösungen geschehen. — Die vollkommen mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung lässt man lose bedeckt stehen, bis aller Geruch desselben verschwunden ist. Bei Unterlassung dieser Vorsicht bleibt ein Theil des Schwefelantimons gelöst. Vor Allem ist darauf zu sehen, dass jede Spur von Chlorwasserstoffsäure durch das Auswaschen aus dem Niederschlag entfernt wird, weil, wenn dieselbe sich beim Trocknen concentrirt, ein Theil des Schwefelantimons dadurch in Chlorantimon unter Entweichung von Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Man darf ferner salzsäurehaltige Antimonlösungen nie durch Kochen concentriren, weil sich sonst Chlorantimon mit den Wasserdämpfen, besonders wenn die Temperatur der Flüssigkeit hoch wird, in nicht unbeträchtlicher Menge verflüchtigt. Nicht rauchende starke Salpetersäure lässt sich ebenfalls zur Oxydation des gefällten Schwefelantimons anwenden, ohne einen Verlust durch Schwefelwasserstoffbildung fürchten zu müssen, wenn man dieselbe vorher bis nahe zum Kochen erhitzt.

Hat man nach der Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure durch Salpetersäure oder durch chlorsaures Kali und Salzsäure, um die Fällung des Antimons durch Verdünnung zu vermeiden, sehr viel Weinsäure zugesetzt, so ist der durch Zusatz von Chlorbaryum entstehende schwefelsaure Baryt stets mit etwas weinsaurem Baryt gemengt, und von diesem durch Auswaschen nicht vollständig zu befreien. Man verwandelt alsdann den weinsauren Baryt durch Glühen in kohlensaures Salz, zieht den Rückstand mit verdünnter Salzsäure aus, filtrirt, glüht und wägt das zurückbleibende schwefelsaure Salz, welches jetzt erst die Berechnung des oxydirten Schwefels gestattet. Aus der filtrirten Flüssigkeit kann man den Baryt mit Schwefelsäure fällen und daraus die Menge des in dem zuerst geglühten Niederschlage enthaltenen kohlensauren Baryts berechnen, wodurch man wiederum genau die dem Schwefel des Schwefel-

---

[1]) Annal. de Chimie et de Phys. 3ième sér. T. XIX, pag. 138 u. Pharm. Centralbl. 1847, S. 397.

Digitized by Google

antimons entsprechende Menge des schwefelsauren Baryts erfährt. — Bei der Anwendung von chlorsaurem Kali zur Oxydation schüttet man dieses im trockenen Zustande auf das Schwefelantimon in einen Kolben, gießt concentrirte Salzsäure darauf und lässt es in der Kälte stehen, bis alles gelöst oder der etwa abgeschiedene Schwefel vollkommen gelb geworden ist. Zuletzt wird die Flüssigkeit erhitzt. Wollte man gleich anfangs erwärmen, so würde man sich der Gefahr kleiner Explosionen aussetzen. Man vermischt darauf zuerst mit Weinsäure, hernach mit Wasser. Einmal durch Wasser ausgeschiedene Antimonsäure ist nämlich nur sehr schwer in Weinsäure löslich.

Bei der Reduction des Schwefelantimons in Wasserstoffgas darf man dasselbe anfangs nur ganz gelinde und erst allmälig stärker erhitzen, weil sonst eine beträchtliche Menge Antimon, die selbst 1 Procent betragen kann, verflüchtigt wird. Ganz zuletzt muss man eine möglichst starke Hitze geben, damit kein Schwefel zurückbleibt. Am zweckmäßigsten bedient man sich einer Kugelröhre von schwer schmelzbarem Glase. Das Ende, welches das Gas ableitet, darf keine zu dünne Wandung besitzen noch auch zu weit seyn, damit man es mit einer Lampe mit doppeltem Luftzuge an einer der Kugel nahe gelegenen Stelle möglichst stark erhitzen und das sich bildende Antimonwasserstoffgas vollständig zersetzen kann. Dieselbe Operation lässt sich noch bequemer in einem kleinen Porcellantiegel, durch dessen Deckel ein das Wasserstoffgas einleitendes Porcellanröhrchen geht, ausführen, wie man solche jetzt in der Porcellanmanufactur zu Berlin anfertigt. Bei Beobachtung der oben angeführten Vorsicht, nämlich bei langsamer, ganz allmälig gesteigerter Erhitzung, erleidet man auch hier keinen beträchtlichen Verlust, wenn auch der Deckel innen sich mit einem Antimonspiegel überzogen zeigt (H. Rose).

Ob aller Schwefel ausgetrieben sey, erfährt man leicht, wenn man prüft, ob der Geruch nach schwefliger Säure in dem entweichenden angezündeten Wasserstoffgase ganz verschwunden ist, oder ob ein mit verdünntem Ammoniak befeuchteter Glasstab, in die Nähe der Wasserstoffflamme gebracht, keine Dämpfe von schwefligsaurem Ammoniak mehr zeigt.

Wenn man die dem Oxyd entsprechende Schwefelungsstufe des Antimons mit Salzsäure behandelt, so entweicht aller Schwefel als Schwefelwasserstoff. Man kann, sobald man weiß, dass nur Antimonoxyd in einer Flüssigkeit vorhanden ist, durch Schwefelwasserstoff die entsprechende Schwefelungsstufe fällen, dieselbe trocknen und wägen, und, ohne nochmals den Schwefel- oder Antimongehalt darin zu bestimmen, diesen unmittelbar daraus berechnen, wenn ein Versuch zeigt, dass das erhaltene Schwefelantimon ohne Hinterlassung von Schwefel in mäßig concentrirter Salzsäure löslich ist. Bleibt Schwefel zurück, so war freier mitgefällter Schwefel oder eine höhere Schwefelungsstufe zugegen.

Hat man übrigens nur Antimonoxyd in einer Lösung, so lässt sich der Gehalt an demselben sehr gut durch die Menge des Goldes, welches dadurch aus einer Goldchloridlösung reducirt wird, bestimmen. Man versetzt zu diesem Zwecke die Flüssigkeit mit sehr viel Salzsäure, damit sich nach dem Vermischen mit überschüssiger Lösung von Ammonium- oder Natriumgoldchlorid selbst bei Tage-langem Stehen an einem mäßig warmen Orte keine Antimonsäure niederschlägt; denn einmal abgeschieden, ist sie selbst durch viel und starke Salzsäure sehr schwer aus dem Gold auszuziehen. Das reducirte Gold wird abfiltrirt, und nach dem

Digitized by Google

Glühen und Verbrennen des Filtrums gewogen (H. Rose)[1]). — Es ist zweckmäfsig, das Gold alsdann noch unter einer Decke von salpeter- und kohlensaurem Alkali zu einem Regulus zusammen zu schmelzen, um etwa unbemerkt darin enthaltene Antimonsäure mit Sicherheit zu entfernen.

Die relative Menge des in einer Antimonsäure enthaltenden Lösung vorhandenen Antimonoxyds auf die angegebene Weise durch Goldchlorid zu ermitteln, gelingt nur dann, wenn weder Weinsäure noch eine andere organische das Gold reducirende Substanz gleichzeitig vorhanden ist, noch darf Salpetersäure zugegen seyn, die oxydirend wirken und einen entsprechend geringeren Goldniederschlag veranlassen würde. — Das empfindlichste Reagens für Antimonoxyd ist unstreitig salpetersaure Silberoxydlösung. Durch blofsen Zusatz von Ammoniak zu einer Lösung von Antimonoxyd in kaustischem Kali entsteht keine Fällung; fügt man dann salpetersaure Silbersolution hinzu, so bildet sich zuerst nur ein schwacher schwarzer Niederschlag, der sich aber bald vermehrt und sich nicht in Ammoniak löst. Hat man kein Ammoniak zugesetzt, so entsteht ebenfalls der schwarze Niederschlag, aber es wird durch das Kali zugleich Silberoxyd gefällt, welches sich jedoch durch Ammoniak ausziehen lässt.

Antimonsäure bildet mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelblich weifsen Niederschlag, der, wenn die Antimonsäure in überschüssigem Kali gelöst war, durch mit niedergefallenes Silberoxyd braun ist. Beide Substanzen sind aber in Ammoniak leicht löslich (H. Rose)[2]).

Die Trennung des Antimons von den meisten Metallen bietet im Allgemeinen wenig Schwierigkeiten dar. Auch seine quantitative Abscheidung aus Legirungen, welche Zinn und Arsen enthalten, ist in neuerer Zeit auf einigermaafsen genügende Weise zu bewerkstelligen gelungen.

Ohne die früheren unzulänglichen Methoden näher zu beschreiben, soll nur erwähnt werden, dass die Trennung des Antimons vom Arsenik mit keiner nur irgend zu befriedigenden Genauigkeit zu erzielen ist, wenn man die Legirung oder die Schwefelmetalle mit concentrirter Salpetersäure behandelt. Zwar bleibt der gröfste Theil des Antimonoxyds und der Antimonsäure ungelöst, aber beide sind in der Salpetersäure nicht ganz unlöslich, aufserdem wird ein Theil des oxydirten Arsens von den entsprechenden Antimonverbindungen zurückgehalten.

Will man nur die Menge des Antimons direct, die des Arsens durch den Verlust bestimmen, so gelingt dies am leichtesten dadurch, dass man die trockenen Oxyde mit gleichen Theilen von trockenem kohlensauren Natron und Cyankalium mengt und durch Glühen des Gemenges in einem bedeckten Porcellantiegel das reducirte Arsen verflüchtigt. Man behandelt hernach die geschmolzene Masse mit etwas Wasser, übersättigt sie mit Salzsäure und bestimmt das Antimon wie oben angegeben als Schwefelantimon. Die beste Trennungsmethode beider Metalle ist jedoch folgende: Die oxydirten Metalle werden in überschüssiger Salzsäure gelöst, mit Weinsäure, Chlorammonium und zuletzt mit einer klaren ammoniakalischen Lösung von schwefelsaurer Magnesia in Chlorammonium versetzt. Die dadurch niederfallende arsensaure Ammoniak-Magnesia wird abfiltrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Aus der Flüssigkeit wird dann nach Uebersättigung mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoffgas das Schwefelantimon gefällt.

---

[1]) Journal für prakt. Chemie Bd. 49. S. 222. u. Ber. d. Berliner Akademie.
[2]) Journal für prakt. Chemie Bd. 49. S. 224.

Digitized by Google

Ist Antimon zugleich mit Arsen und Zinn vorhanden, so müssen sie, wenn sie sich nicht schon im oxydirten Zustande befinden, durch starke (weil sonst leicht ein Theil Metallpulver zurückbleibt), reine Salpetersäure oxydirt, im Wasserbade getrocknet, mit dem achtfachen Gewicht Natronhydrat in einem Silbertiegel zusammengeschmolzen, und die Masse mit heifsem Wasser aufgeweicht werden, bis das Ungelöste ein feines Pulver bildet. Man gieſst $^1/_3$ des Volumens an Weingeist von 0,833 specif. Gewicht hinzu, lässt 24 Stunden stehen, filtrirt und süſst den Rückstand mit zunehmend stärkerem Weingeist aus. Das auf dem Filtrum zurückgeblienene antimonsaure Natron wird darauf in Salzsäure und Weinsäure gelöst und das Antimon als Schwefelantimon gefällt.

Die alkoholische Flüssigkeit, welche alles Zinn und Arsen enthält, wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, das dadurch gefällte arsensaure Zinnoxyd gleich in der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff in Schwefelmetall verwandelt, und nach längerem Stehen, wenn aller Schwefelwasserstoff entwichen ist, abfiltrirt. Durch Einleiten von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit wird meist noch eine kleine Menge Schwefelarsen abgeschieden. Die gemengten Schwefelmetalle erhitzt man in einer Kugelröhre, in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas und fängt das sublimirende und entweichende Schwefelarsen in Ammoniaklösung auf, woraus man es nachher durch Uebersättigen mit Salzäsure wieder ausfällt. Der Niederschlag wird mit Salpetersäure oxydirt und das Arsen als arsensaure Ammoniak-Magnesia bestimmt. Auch das in der Röhre zurückgebliebene Zinn wird mit Salpetersäure oxydirt, geglüht und als Zinnoxyd gewogen. H. Rose[1]).

Wenn Zinn, allein mit Antimon vermengt, zu untersuchen ist, so muss man, um genaue Resultate zu erhalten, auf dieselbe Weise verfahren, d. h. das oxydirte Metallgemisch mit Natronhydrat schmelzen, die geschmolzene Masse mit Wasser aufweichen, mit Alkohol auswaschen, letzteren durch Verdampfung aus der Zinnlösung entfernen und aus der verdünnten, mit Schwefelsäure übersättigten Lösung durch Schwefelwasserstoff Schwefelzinn fällen. Für technische Zwecke liefert die von Levol abgeänderte Methode Chaudet's ganz befriedigende Resultate. Er schreibt nämlich vor, Legirungen beider Metalle durch chlorsaures Kali und Salzsäure zu oxydiren und zu lösen, durch metallisches Zink beide Metalle zu fällen, darauf wieder, ohne das Chlorzink zu entfernen, durch Zusatz von starker Salzsäure das Zinn zu lösen, das ungelöste Antimon abzufiltriren, und dann das in der Flüssigkeit bleibende Zinn zu bestimmen.

Von Quecksilber, Silber, Kupfer, Wismuth, Blei, lässt sich das Antimon leicht trennen, wenn man die in sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff entstandenen Niederschläge mit schwefelhaltigem Schwefelammonium bei gelinder Wärme digerirt, wodurch das Schwefelantimon vollständig gelöst wird. Bei Gegenwart von Quecksilber muss die Flüssigkeit wieder erkalten und längere Zeit stehen, ehe man filtrirt.

Eisen, Zink, Mangan, Kobalt, Nickel, Uran bleiben in der Lösung, wenn man die saure, mit Weinsäure hinreichend versetzte Lösung mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoffgas sättigt, während alles Antimon gefällt wird. Die anderen Oxyde fällt man dann, wegen der vorhandenen Weinsäure, am besten durch Uebersättigung mit

---

[1]) Journal für prakt. Chemie, Bd. 49, S. 166 u 223.

Digitized by Google

Ammoniak und Schwefelammonium aus, um sie nach dem Abfiltriren wieder aufzulösen und auf die bekannte Weise zu trennen.

In manchen Fällen lassen sich alle diejenigen Metalle, welche keine flüchtigen Chloride geben, namentlich Kupfer und Nickel, auf die eben beschriebene Weise nur unvollständig, und Platin und Gold, welche dadurch gar nicht vom Antimon getrennt werden können, viel besser von demselben scheiden, (sowohl wenn sie im metallischen als auch wenn sie im geschwefelten Zustande damit verbunden sind) dadurch, dass man sie wo möglich im gepulverten Zustande in einer Kugelröhre unter allmäliger Erhitzung einem Strome von Chlorgas aussetzt, und das entweichende Chlorantimon in einer weinsäure- und salzsäurehaltigen Flüssigkeit auffängt. Die meisten Legirungen des Antimons werden in der Kälte durch Chlorgas nicht angegriffen, und es tritt dann häufig beim Erwärmen plötzlich ein Erglühen unter heftiger Chlorabsorbtion ein. Man muss alsdann in solchem Falle, ehe man erwärmt, das in die Flüssigkeit tauchende Ende der Kugelröhre bis über die Oberfläche derselben heben, um das Zurücksteigen der Flüssigkeit zu verhindern.

Verbindungen von Antimonoxyd und Antimonsäure mit Eisen, Mangan, Kobalt, Zink, Blei, Wismuth, Silber können, wenn sie im trockenen Zustande vorhanden sind, auch durch Schmelzen mit ihrem 6fachen Gewicht eines Gemisches aus gleichen Theilen kohlensaurem Natron und Schwefel leicht getrennt werden, da bei nachfolgender Behandlung mit Wasser nur das Schwefelantimon gelöst wird.

Von den Erden und alkalischen Erden trennt man das Antimon, indem man die stark salzsaure Lösung mit Schwefelwasserstoff fällt, und erst wenn das meiste Schwefelantimon bereits ausgeschieden ist, mit Wasser verdünnt, worauf mit dem Einleiten von Schwefelwasserstoff fortgefahren wird. Man vermeidet auf diese Weise das Fällen des Antimons durch Wasserzusatz auch ohne Anwendung von Weinsäure, deren Gegenwart die Fällung der Erden unmöglich, die der alkalischen Erden, selbst die des Baryts, erschweren und ungenau machen würde.

Aus den Verbindungen der Alkalien mit den Oxydationsstufen des Antimons, so wie aus denen der alkalischen Erden im festen Zustande, entfernt man das Antimon am besten durch mehrmaliges Glühen mit Chlorammonium, wodurch alles Antimon als Chlorantimon verflüchtigt wird. Auch von Blei lässt es sich auf diese Weise trennen. *V.*

* Antimonasche. Nach Ruolz kann eine weit vollständigere Entschweflung des Schwefelantimons erzielt und ein weifses, statt Bleiweifs als Malerfarbe zu benutzendes Präparat erhalten werden, wenn man in einem geschlossenen, mit mehreren Feuerungen versehenen Flammofen, der mit Condensationskammern und einem gut ziehenden Schornsteine versehen ist, das Schwefelantimon der fortwährenden Einwirkung von Wasserdämpfen unter stets gesteigerter Temperatur aussetzt. Anfangs muss man die Wärme sehr mäfsigen, damit das auf der Sohle des Ofens ausgebreitete, leicht schmelzbare Schwefelantimon nicht zusammenfliefst und dadurch der Einwirkung der Luft und der Wasserdämpfe entzogen wird. In dem Maafse, als sich unschmelzbare antimonige Säure bildet, kann die Hitze verstärkt werden. Die Austreibung des Schwefels findet jedoch nur unter der Mitwirkung der Wasserdämpfe so vollständig statt, dass ein weifses Präparat erhalten wird, erhitzte Luft allein liefert stets nur ein aschfarbiges Präparat. Ist die Oxydation nicht möglichst

Digitized by Google

weit gediehen, und noch eine beträchtliche Menge von Schwefelantimon vorhanden, so lässt sich die Masse bei raschem Erhitzen in einem hessischen Tiegel schmelzen. Nimmt man eine Probe davon heraus und erstarrt diese zu einem rothen, durchsichtigen Glase, so ist dieses Spiefsglanzglas (*Vitrum antimonii*). Ist die geschmolzene Masse undurchsichtig bleifarben, so ist die Oxydation nicht weit genug getrieben worden und eine zu grofse Menge von Schwefelantimon noch unoxydirt. Man kann in diesem Falle leicht abhelfen, wenn man eine entsprechende Menge möglichst oxydirter Antimonasche hinzuschmilzt. Die antimonige Säure reducirt sich zu Antimonoxyd, indem ihr Sauerstoff aus dem Schwefelantimon schweflige Säure, welche entweicht, und Antimonoxyd bildet. Ist das geschmolzene Glas hellgelb, und wird es undurchsichtig beim Schmelzen, so ist zu viel antimonige Säure vorhanden; geringer Zusatz von fein gepulvertem Schwefelantimon reducirt die Masse zu leichter flüssigem Antimonoxyd und ertheilt in geringem Ueberschuss die verlangte rubinrothe Farbe. Ist aber die Antimonasche unschmelzbar, so besteht sie aus fast reiner antimoniger Säure, und dies ist bei der weifsesten der Fall. Dann muss eine gröfsere Menge Schwefelantimon bei ihrer Verwandlung in Spiefsglanzglas zugesetzt werden, damit die Reduction in genügendem Maafse stattfindet.

Da der Tiegel durch die Schmelzung stark angegriffen wird, so muss man dieselbe erst dann vornehmen, wenn man durch vorläufige Versuche im Kleinen die zur Erhaltung eines schönen Antimonglases (welches seiner gröfsten Masse nach aus Antimonoxyd besteht) nöthigen Mischungsverhältnisse von Antimonasche und Schwefelantimon ermittelt hat. *V.*

* **Antimonchlorür.** $SbCl_3$. Sein Schmelzpunkt liegt nach Capitaine bei + 70°, sein Siedepunkt bei + 230°. Nach Mitscherlich hat sein Dampf ein specif. Gewicht von 8,106. Berechnet müsste es 8,117 seyn, wenn 1 Vol. Antimondampf und 3 Vol. Chlordampf sich von 4 zu 2 Vol. condensiren.

Hat man bei seiner Bereitung mit Quecksilberchlorid arsenhaltiges Antimon angewendet, so geht Arsenquecksilberchlorid ($Hg_2AsCl$) mit über und färbt das Destillat bräunlich. Durch Rectification bei nicht zu hoher Temperatur kann es leicht davon befreit werden, da die Arsenverbindung weit schwerflüchtiger ist. Mit Goldchlorid versetzt, wird das Antimonchlorür unter Reduction von Gold in Antimonperchlorid verwandelt. Will man den Versuch quantitativ anstellen, so muss man stets Ammonium- oder Natrium-Goldchlorid anwenden, weil das freie Chlorid leicht Chlorür enthält.

Nach Laroque[1]) ist das Antimonchlorür, welches man durch Behandlung von rohem Schwefelantimon mit überschüssiger Salzsäure darstellt (Bd. I, S. 422), leicht arsenfrei zu erhalten, wenn man beim nachherigen Destilliren der eingetrockneten Masse das zuerst Uebergehende, welches freie Salzsäure, etwas Chlorantimon und alles Schwefelarsenik enthält, entweichen lässt, und die Vorlage rechtzeitig wechselt.

Eine so viel als möglich wasserhaltige, klare Lösung von Antimonbutter dient aufser zum Brüniren der Flintenläufe auch als Beize auf Leder.

Beim Erkalten von geschmolzenem wasserfreien Antimonchlorür in

[1]) Journal de Pharm. et de Chim. [3] T. XV, p. 161; Pharm. Centralblatt, 1848 S. 654.



Digitized by Google

einer Atmosphäre von Ammoniakgas nehmen 2 Aeq. Chlorür 1 Aeq. Ammoniak auf und verwandeln sich in einen weifsen, spröden, aus der Luft kein Wasser anziehenden, aber schon bei schwachem Erhitzen das Ammoniak verlierenden Körper (Rose[1]).

Antimonchlorür-Chlorammonium. Das Antimonchlorür verbindet sich nach Poggiale in zwei Verhältnissen mit Salmiak. Die eine Verbindung, durch die Formel $3\,NH_4Cl + SbCl_3 + 2\,HO$ bezeichnet, erhält man durch Eingiefsen von Antimonchlorür in eine starke Salmiaklösung, worin sich ersteres bis auf eine geringe Trübung löst; bei gelindem Verdampfen bilden sich rechtwinklig prismatische Krystalle. Entfernt man diese und setzt das Verdampfen fort, so entstehen Würfel oder Pyramidenwürfel, welche die Zusammensetzung des schon von Jacquelin[2]) beschriebenen Salzes $2\,NH_4Cl + SbCl_3 + 2\,HO$ besitzen. Beide Verbindungen sind farblos, durchsichtig; an feuchter Luft werden sie gelb und undurchsichtig, und von viel Wasser zersetzt.

Antimonchlorür-Chlorbaryum: $2\,BaCl + SbCl_3 + 5\,HO$, entsteht nur bei Zusatz von concentrirter Chlorbaryumlösung zu Antimonchlorür. Es bildet feine, sternförmig gruppirte Nadeln. Aehnliche Verbindungen entstehen mit Chlorcalcium, -Strontium und -Magnesium.

Antimonchlorür-Chlorkalium. Das Chlorkalium bildet zwei den vorhergehenden analog zusammengesetzte Verbindungen. Die 3 Aeq. Chlorkalium enthaltende krystallisirt blättrig und wird durch Wasser und höhere Temperatur leicht zerlegt (Poggiale), die mit 2 Aeq. Chlorkalium ist würfelförmig (Jacquelin).

Antimonchlorür-Chlornatrium. Mit Kochsalzlösungen erhält man 3 Aeq. Chlornatrium enthaltende, wasserfreie, grofse blätterige Krystalle. *V.*

*Antimonige Säure. Berzelius giebt in der 5. Ausgabe seines Lehrbuches Bd. II, S. 292 an, dass in Salzsäure gelöste antimonige Säure, in viel Wasser getröpfelt, anfangs nur Antimonoxyd fallen lasse und dass fast nur Antimonsäure gelöst bleibe; ferner, dass wenn man antimonige Säure mit Weinstein koche und die Lösung abdampfe, anfangs nur weinsaures Antimonoxyd-Kali krystallisire und die Mutterlauge gummiartig eintrocknende Verbindungen von Weinsäure, Kali und Antimonsäure enthalte, er sieht sie deshalb als antimonsaures Antimonoxyd an ($2\,SbO_4 = SbO_3 . SbO_5$).

Die antimonige Säure verändert sich in kalter Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium nicht, beim Kochen entweicht Schwefelwasserstoff und es entsteht vierfach Schwefelantimon: $SbS_4$, welches in dem Schwefelalkali gelöst bleibt, aber durch Säuren daraus unverändert gefällt wird.

Die antimonige Säure ist so schwerflüchtig, dass sie fast feuerbeständig genannt werden kann, sie schmilzt nicht und wird nur sehr schwer reducirt, wenn sie ohne Reductionsmittel und Alkali der inneren Löthrohrflamme ausgesetzt wird. *V.*

*Antimonjodür, basisches. Wenn Brechweinsteinlösung mit Jod gemischt wird, so erhält man bisweilen eine in goldgelben

---

[1]) Annal. der Chemie u. Pharm. Bd. 56, S. 243.
[2]) Annal. der Chemie u. Pharm. Bd. 28, S. 234.

Digitized by Google

Flittern sich abscheidende Verbindung (Preufs)[1]). Setzt man zu Brechweinsteinlösung Jod, so entsteht zuerst eine weifse Trübung von Antimonoxyd, welches erst mit der Zeit sich in das gelbe basische Antimonjodür verwandelt. Krystallinisch erhält man die Verbindung, wenn man eine concentrirte Brechweinsteinlösung mit Weinsäure ansäuert, und dann so lange mit alkoholischer Jodlösung versetzt, als sie sich noch entfärbt. Man darf aber nicht zu viel Weinsäure nehmen, weil die Verbindung darin auflöslich ist. 2 Thle. Brechweinstein mit 1 Thl. Jod versetzt und mit kaltem Wasser zu einem Brei angerührt, liefert dieselbe Verbindung. Beim Erwärmen löst sich alles Jod auf.

Wird Chlorantimon mit Jodkaliumlösung gemengt, abgedampft, wieder mit Wasser übergossen und dies mehrmals wiederholt, so erhält man dieselbe Verbindung aus $SbI_3 + 5\,SbO_3$ bestehend. Sie sieht Jodblei sehr ähnlich. Salzsäure löst sie leicht unter brauner Färbung der Flüssigkeit durch in Freiheit gesetztes Jod. Auch in Weinstein und Weinsäure ist sie etwas löslich. Salpetersäure fällt Antimonoxyd. Schwefelsäure wirkt nur langsam darauf ein. Von Kalilauge und Schwefelammonium wird sie leicht gelöst. Die Hitze zersetzt die Verbindung.

Gleichzeitig mit der gelben bildet sich häufig eine nicht näher untersuchte braunrothe, 21,4 Procent Antimon enthaltende krystallinische Verbindung (Stein[2]). *V.*

***Antimonkermes.** Versuche von H. Rose und deren Wiederholung von Otto haben gezeigt, dass man nach den in den meisten Pharmacopöen enthaltenen Vorschriften zur Darstellung des Mineralkermes Antimonsulfuret, gemengt mit kleinen Krystallen von Antimonoxyd, erhält, welche letztere schon durch Betrachtung unter dem Mikroskop leicht erkenntlich sind. Otto führt an, dass auch die nach Liebig's Vorschrift (Bd. I, S. 426 unten) erhaltenen drei Absätze von Kermes aus den erkaltenden Flüssigkeiten verschiedene Mengen von eingemengtem Antimonoxyd enthalten können, und deshalb, bevor sie zum medicinischen Gebrauche verwendet werden dürfen, sorgfältig gemischt werden müssen. Er schlägt vor, den auf die eine oder andere Weise bereiteten Kermes durch Ausziehen mit Weinsäure vollständig von Oxyd zu befreien und dann ein bestimmtes Gewicht, etwa 20 — 25 Procent, von Antimonoxyd zuzusetzen. Auf diese Weise würde man, wenn die Landespharmacopöe es vorschriebe, allerdings ein stets ganz gleiches Präparat erhalten. Jetzt ist es Pflicht des Apothekers, sich streng an die officinelle Vorschrift zu halten. *V.*

**Antimonlegirungen.** Das Antimon macht die Metalle, mit welchen es zusammen geschmolzen wird, in der Regel, selbst schon bei kleinem Zusatz, spröde und härter.

Seine Verbindung mit Blei, unter dem Namen Hartblei bekannt, dient zur Darstellung von Buchdruckerlettern. Sie bestehen meist aus einem Gemenge, welches 17 — 20 Procent Antimon enthält. Bisweilen, jedoch selten, findet zu dieser Mischung ein Zusatz von 1 — 2 Procent Kupfer statt. Die letztere Legirung hat die unangenehme Eigenschaft, wenn sie im geschmolzenen Zustande mit Feuchtigkeit in Berührung kommt, wenn z. B. die Formen feucht sind, mit einer grofsen Heftigkeit

[1]) Pharm. Centralbl. 1839, S. 311.
[2]) Journal für prakt. Chemie. Bd. 30, S. 48.



Digitized by Google

zu spritzen. Noch um einige Procente reicher an Antimon dient sie sehr gut als Lagermetall für selbst starke, grofsen Druck aushaltende Zapfen.

Legirungen von Zinn und Antimon sind in neuerer Zeit sehr häufig als Lagermetall, z. B. für Locomotiven und Eisenbahnwagen, für die Spindeln bei Drehbänken u. s. w. benutzt worden. 1 Thl. Antimon und 3 Thln. Zinn geben eine für gewöhnliche Zapfen taugliche Legirung, 6 Thle. Antimon, 32 Thle. Zinn und 2 Thle. Kupfer eine noch härtere. Eine bei einer englischen Locomotive als Lagermetall benutzte Legirung enthielt 26 Procent Antimon, 72 Procent Zinn und 2 Procent Kupfer. Man sieht es als eine praktische Probe für die Tauglichkeit der Mischung an, wenn ein dünnes auf eine Platte gegossenes Stück so spröde ist, dass es bei zweimaligem Hinundherbiegen bricht und einen feinkörnigen silberweifsen Bruch zeigt.

Legirungen von Kupfer und Antimon sind sehr spröde, bei $^1/_4$ Antimongehalt violett, und leichtflüssiger als Kupfer. Je mehr Antimon man zusetzt, desto weifser wird die Farbe, die schon bei gleichen Theilen fast weifs ist.

Gold wird schon durch den Gehalt von $^1/_{1920}$ Antimon spröde. Schmilzt man 177 Thle. Schwefelantimon mit 81 Thln. Eisen zusammen, so erhält man aufser Schwefeleisen einen eisenhaltigen, harten, spröden Regulus. 1 Thl. Eisen, mit 2 Thln. Antimon zusammen geschmolzen, giebt ein beim Feilen funkensprühendes Metallgemisch. Die Legirungen von Gold, Silber, Blei, Kupfer mit Antimon haben eine gröfsere Dichtigkeit, als die mittlere der sie bildenden Metalle erwarten lässt, dagegen ist die Dichtigkeit der Zinn- und Eisenmischungen geringer, als die Rechnung erwarten lässt.

Mit Kalium und Natrium vereinigt sich das Antimon bei einem dem Schmelzpunkt des Antimons nahe liegenden Hitzgrad unter Feuererscheinung. Gleiche Theile Weinstein mit gepulvertem Antimon genau gemengt und während einer Stunde im lutirten Tiegel der Weifsglühhitze ausgesetzt, liefern einen Regulus, der, in Wasser geworfen, Wasserstoff entwickelt und Antimonmetall zurücklässt. Auch aus Mischungen von kohlensaurem Kali oder Natron mit Kohle und Antimon kann man diese Mischungen erhalten. Werden diese nicht zu antimonreichen Legirungen gepulvert auf Papier gelegt, so entzünden sie sich. Hat man viel überschüssige Kohle zugesetzt, so erhält man pulverförmige Rückstände, die sich noch leichter entzünden. Ein Gemisch aus 2 Thln. Kohle mit 100 Thln. Brechweinstein liefert nach zweistündigem Weifsglühen einen Pyrophor, der beim Oeffnen des Tiegels leicht mit Funkensprühen verbrennt. War er sehr stark erhitzt, so kann man ihn in einem ganz trockenen Mörser zerreiben und in ein Glas schütten, worin er sich aufbewahren lässt. Die geringste Feuchtigkeit aber bringt ihn zur Entzündung, oft zur Explosion; selbst das Angreifen mit dem feuchten Finger giebt dazu leicht Veranlassung. *V.*

*Antimonoxyd. — Antimonige Säure (Berzelius). — Wenn man zur Darstellung von Antimonoxyd 1 Thl. Metall, 4 Thle. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht und 8 Thle. Wasser verwendet, so kann man das Gemisch selbst kochen, ohne die Bildung von antimoniger Säure oder Antimonsäure befürchten zu müssen, da ein kleiner Theil von Metall, der in dieser Menge Salpetersäure nicht oxydirt wird, ihre Bildung verhindert (A. Rose), und zwar das Präparat grau er

Digitized by Google

scheinen lässt, weshalb es *Stibium oxydatum griseum* genannt wird, was aber den meisten Verwendungen nicht schadet. Bei nachherigem Auswaschen entfernt heifses Wasser alle gebildeten Eisen-, Blei-, Kupfersalze und die arsenige Säure bis auf äufserst geringe Spuren. Ueber bemerkenswerthe Doppelsalze mit Antimonoxyd s. Kessler, Poggend. Annal. Bd. 75, S. 410. *V.*

Antimonoxydhydrat erhält man nach Schaffner[1]), wenn Antimonsulfürhydrat, in Aetzkali gelöst, mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt wird, bis eine abfiltrirte Probe einen rein weifsen Niederschlag liefert. Man fällt dann die Flüssigkeit durch überschüssige Essigsäure und wäscht gut aus. Es enthält 10,47 Procent = 2 Aeq. Wasser. *V.*

*Antimonoxydsalze. Peligot[2]) hat in neuerer Zeit mehrere Antimonoxydsalze analysirt; die neutralen Salze enthalten nach ihm nicht 3 Aeq. Säure auf 1 Aeq. des Oxyds, wie man erwarten sollte, sondern nur 1 Aeq. Säure; sich auf die Zusammensetzung des Algarothpulvers stützend, welches er als dem Antimonoxyd analog zusammengesetzt = $Sb\begin{cases}O_2\\Cl\end{cases}$ betrachtet, worin also 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Chlor vertreten wäre, glaubt er das Antimonoxyd als bestehend aus 1 Aeq. eines zusammengesetzten sauerstoffhaltigen Radicals ($SbO_2$) und 1 Aeq. Sauerstoff betrachten zu müssen, ähnlich wie er diese Ansicht schon früher bei dem Uranoxyd zu begründen gesucht hat. Die von ihm analysirten Salze haben aber keineswegs eine so einfache Zusammensetzung, dass stets 1 Aeq. Säure auf 1 Aeq. des Oxyds zu rechnen wäre und können deshalb gar nicht als Beweis für seine Ansicht gelten, selbst, wenn man gestatten wollte, dass, ohne alle andere bestimmte Analogie, Verbindungen von Sauerstoff mit Metall als zusammengesetzte Radicale betrachtet werden könnten. *V.*

*Antimonperchlorid: $SbCl_5$. Es bildet sich beim Verbrennen von fein gepulvertem Antimon in überschüssigem Chlorgas. Leitet man einen raschen Strom getrocknetes Chlorgas in eine gepulvertes Antimon enthaltende Retorte, welche mit einem Kühlapparat verbunden ist, so destillirt das Antimonperchlorid als gelbliche, rauchende Flüssigkeit in die Vorlage über. Das Metall entzündet sich in dem Chlor unter lebhafter Wärmeentwickelung, und braucht von aufsen nur noch gelinde erwärmt zu werden, damit das gebildete Chlorid abdestillirt. In der Regel geht dabei mehr oder weniger Antimonchlorür mit dem Perchlorid in die Vorlage über, wovon das in dem Destillat aufgelöste Chlorgas vollständig absorbirt wird. Zur weiteren Reinigung von beigemengter Salzsäure, angezogenem Wasser und Antimonchlorür, lässt man es eine Zeitlang mit Stücken von Aetzkalk in Berührung, und destillirt nachher die abgegossene Flüssigkeit, wobei, wenn man die Destillation rechtzeitig unterbricht, fast alles Antimonchlorür zurückbleibt. Durch abermalige Rectification des Destillats erhält man das Antimonperchlorid fast völlig farblos und rein.

---

[1]) Annal. der Chemie und Pharm. Bd. 51, S. 168.

[2]) Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. XX, pag. 283; Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. 64, S. 280.

Digitized by

Die Verbindung entsteht ebenfalls, wenn in eine Lösung von Antimonchlorür in Salzsäure Chlor bis zur Sättigung geleitet wird. Diese Lösung, in viel Wasser gegossen, lässt sich zweckmäfsig zur Darstellung des Antimonsäurehydrats benutzen.

Die Verbindung des Perchlorids mit Ammoniak lässt sich ohne Zersetzung sublimiren und stellt dann einen weifsen spröden, selbst an der Luft ziemlich beständigen Körper dar.

Phosphorwasserstoff vereinigt sich mit dem Perchlorid unter Austreibung von etwas Salzsäure zu einem festen rothen Körper. Wasser zersetzt die Verbindung und treibt das Gas aus.

Nach Klein[1]) vereinigen sich Antimonperchlorid und liquide Cyanwasserstoffsäure unter Wärmeentwickelung zu einer weifsen, fein krystallinischen Masse von der Zusammensetzung: $SbCl_5 . 3HCy$. Man erhält diese Verbindung in klaren Prismen deutlicher krystallisirt, wenn man den Dampf von wasserfreier Cyanwasserstoffsäure zu Antimonperchlorid von 30° C. leitet. Zwischen 70°—100° verflüchtigt sich dieselbe unter partieller Zersetzung, indem Blausäure frei wird, und eine anfangs weifse, nachher gelb und braun werdende Masse zurückbleibt. Auch in einem Strom von Kohlensäuregas ist sie nicht ganz unzersetzt zu verflüchtigen. — An feuchter Luft zerfliefst sie, Wasser scheidet Antimonsäure daraus ab. Sie absorbirt Ammoniakgas, und verwandelt sich damit in eine tief braunrothe, pulverige Masse.

Das Antimonperchlorid absorbirt gasförmiges Cyanchlorid unter gelinder Erwärmung; es trübt sich dabei und erfüllt sich allmälig mit feinen Krystallen. Mach der Sättigung bildet die Verbindung, wahrscheinlich $SbCl_5 . ClCy$, eine fein krystallinische, weifse Masse. Sie lässt sich nur partiell unzersetzt sublimiren, der gröfste Theil lässt dabei das Cyanchlorid fahren. Von Wasser wird sie sogleich zersezt. Sie vereinigt sich mit Ammoniakgas unter Erwärmung zu einem gelben pulverigen Körper. *V.*

* Antimonpersulfid. Nach Mohr erhält man den schönsten und reinsten Goldschwefel, wenn 10 Thle. von frisch bereitetem Schlippe'schen Salz in 60 Thln. destillirten Wassers gelöst werden und man diese Lösung in ein Gemisch von 3 Thln. Schwefelsäure mit 100 Thln. Wasser unter fortwährendem Umrühren eingiefst. Den entstehenden Niederschlag lässt man sich absetzen, giefst die überstehende Flüssigkeit ab, rührt ihn mit viel destillirtem Wasser auf und wiederholt dies so oft, bis er vollständig von allen löslichen Theilen befreit ist, und eine Probe des Wassers durch Chlorbaryum nicht mehr stark getrübt wird. Hierauf lässt man möglichst gut absetzen und bringt den Niederschlag auf ein dichtes leinenes Tuch, in dem man ihn auspresst. Er wird alsdann auf Löschpapier und Ziegelsteine vertheilt, möglichst schnell an der Luft getrocknet und zu feinem Pulver zerrieben.

Die anzuwendende Schwefelsäure braucht nicht destillirte zu seyn, sie muss aber, nachdem sie mit etwa ihrem 6—10fachen Gewicht Wasser verdünnt worden, mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, um alles Blei und Arsen daraus zu entfernen.

Giefst man die Säure langsam in die Lösung des Salzes, statt umgekehrt, so erhält man in Folge der länger andauernden Einwirkung der

---

[1]) Annalen der Chemie. Bd. 74, S. 86.

Digitized by Google

unzersetzten Salzlösung auf den Goldschwefel diesen von brauner hässlicher Farbe. Aber auch die saure Flüssigkeit darf man mit dem Niederschlag nicht zu lange in Berührung lassen, da dieselbe ebenfalls darauf einwirkt. Er ist daher durch Auswaschen, was nur durch Decanthiren, nicht aber auf dem Filtrum gut gelingt, sorgfältig von Säure zu befreien.

Einige Chemiker haben das Antimonpersulfid nicht als eine eigenthümliche Verbindung gelten lassen wollen, weil Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff demselben etwas Schwefel entziehen, und weil beim Erhitzen bis zum Siedepunkt des Schwefels ein Theil desselben entweicht. Da aber diese Entziehung von Schwefel nur sehr langsam und unvollständig erfolgt, und selbst nach Stunden langem Kochen mit Schwefelkohlenstoff kaum 1 — 2 Procent aufgenommen werden, so muss man dies wohl nur für eine theilweise Zersetzung des Antimonpersulfids halten, namentlich wenn man ins Auge fasst, welch ausgezeichnete, zum Theil sehr schön krystallisirende Verbindungen mit anderen Schwefelmetallen dieser Körper liefert, und dass sich beim Zusammenschmelzen von einfach Schwefelkalium mit Antimonsulfür unter Ausscheidung von Antimonmetall Antimonpersulfid-Kalium bildet (H. Rose). *V.*

Antimonpersulfidsalze. Die Verbindungen des Antimonpersulfids mit den Sulfureten der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser sehr löslich, und krystallisiren zum gröfsten Theile, viel Krystallwasser enthaltend; in Alkohol scheint keine derselben löslich zu seyn; mit den Schwefelverbindungen der schweren Metalle bildet es unlösliche Verbindungen. Die löslichen werden schon durch Kohlensäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung zerlegt, die unlöslichen häufig nur durch Salpetersäure oder Königswasser.

Die concentrirten Lösungen des Antimonpersulfid-Kaliums und -Natriums vermögen auch im Sieden keine gröfsere Menge des Persulfids zu lösen, wodurch sie sich wesentlich von den Antimonsulfürverbindungen unterscheiden. Durch Zusatz von Schwefelalkali bilden sich keine basische Verbindungen.

Die Alkalimetall enthaltenden werden beim Glühen in verschlossenen Gefäfsen nicht zersetzt, die Verbindungen mit den schweren Metallen geben Schwefel ab und es bleiben Verbindungen, deren Zusammensetzung durch die Formel $3\,RS + SbS_3$ ausgedrückt wird.

Die löslichen Verbindungen des Antimonpersulfids mit basischen Schwefelmetallen lassen sich auf sehr verschiedene Weise hervorbringen, entweder durch Digestion von Antimonpersulfid mit Lösungen von basischen Schwefelmetallen oder Sulfhydraten — in letzterem Falle wird natürlich Schwefelwasserstoff frei —; oder indem man antimonsaure Salzlösungen mit Schwefelwasserstoffgas behandelt — da die neutralen Sauerstoffsalze ($RO.SbO_5$) den Schwefelsalzen ($3\,RS.SbS_5$) nicht proportional sind, so wird dabei Antimonpersulfid ausgeschieden —; oder durch Auflösen desselben in den Hydraten der Alkalien und alkalischen Erden. Es bildet sich hierbei antimonsaures Salz, welches zumeist in der Kälte als unlösliches weifses Pulver sich abscheidet. Deshalb entwickeln diese Lösungen auf Zusatz von Säuren Schwefelwasserstoff. Bei Anwendung von kohlensauren Alkalien erhält man bei längerem Kochen unter allmäliger Entwickelung von Kohlensäure dieselben Producte. Digerirt man Antimonsulfür mit kohlensaurem Kali, Schwefel und gebranntem Kalk, so ent-

Digitized by Google

steht ebenfalls eine Lösung von Antimonpersulfid-Kalium. Dieselbe Verbindung bildet sich auch durch Zusammenschmelzen dieser Materialien oder von Schwefelkalium mit Antimonsulfid oder Antimonsulfür, im letzten Fall unter Abscheidung von Antimonmetall.

Die unlöslichen Verbindungen des Antimonpersulfids mit den Sulfüren der schweren Metalle, nach der Formel $3\,RS.SbS_3$ zusammengesetzt, bilden sich, wenn man in die Lösung von Antimonpersulfid-Natrium eine für ihre Zersetzung unzulängliche Menge von neutralen Metalloxydlösungen tropft. Setzt man dagegen zu überschüssiger Metalloxydlösung eine zur völligen Zersetzung nicht hinreichende Quantität von Antimonpersulfid-Natriumlösung und kocht den Niederschlag wenigstens $^1/_4$ Stunde lang mit der Flüssigkeit, so enthält jener Sauerstoff und diese zeigt einen Gehalt an freier Säure. Die Zusammensetzung dieser Niederschläge lässt sich meistens durch die Formel $3\,RS.SbS_3 + 5\,RO$ oder $8\,RS + SbO_3$ ausdrücken. Letztere Formel scheint die richtige zu seyn. Man muss nämlich in Folge des Verhaltens von Arsenpersulfid-Natrium zu neutralen Metalloxydsalzen annehmen, dass die angeführten Niederschläge nur Gemenge, nicht Verbindungen von Schwefelmetall mit Antimonsäure sind, und dass letztere sich nur ihrer Unlöslichkeit halber mit ersteren vermischt. Tropft man nämlich in neutrale schwefelsaure Kupferoxydlösung eine Auflösung von Arsenpersulfid-Natrium, so erhält man einen Niederschlag von reinem Kupferoxyd, und alle Arsensäure bleibt in der Flüssigkeit.

Antimonpersulfid, mit salpetersaurer Silber- oder schwefelsaurer Kupferoxydlösung übergossen, wird sogleich braun und beim Erwärmen schwarz. Es entsteht Antimonpersulfid-Silber und Antimonsäure. Diese so wie alle folgenden Angaben über die Antimonpersulfidverbindungen sind einer Arbeit von Rammelsberg[1]) entnommen.

Antimonpersulfid-Ammonium: $3\,NH_4S.SbS_3$, wird erhalten, wenn man überschüssiges Antimonpersulfid mit reinem, ammoniakfreiem Schwefelammonium digerirt. Das Salz lässt sich nicht im festen Zustande darstellen, denn sowohl beim Concentriren, selbst bei Luftabschluss, als durch Vermischen mit Alkohol wird die gelbe Lösung theilweise zerlegt. Letzterer bewirkt die Fällung eines kermesfarbigen Niederschlages, aus dem Kalilauge Ammoniak entwickelt. Es wäre aber leicht möglich, dass dieses nur beigemengt und nicht in chemischer Verbindung enthalten gewesen wäre. Digerirt man Antimonpersulfid mit Ammoniak, so löst sich ein grofser Theil davon auf, es bleibt aber stets ein weifser Rückstand, der antimonsäurehaltig ist. Die Lösung entwickelt deshalb auch bei Uebersättigung mit Säuren etwas Schwefelwasserstoff. Kohlensaures Kali fällt dieselbe nicht.

Antimonpersulfid-Baryum: $3\,BaS.SbS_3 + 6$ aq., bildet sich, wenn in eine Schwefelbaryumlösung so lange frisch gefälltes Antimonpersulfid eingetragen wird, als noch Lösung stattfindet, und man die gelbliche Flüssigkeit mit Alkohol versetzt, wodurch sich das Salz in sternförmig gruppirten Nadeln abscheidet, die an der Luft nicht zerfliefsen, sich aber mit einem braunen kermesfarbigen Ueberzuge bedecken. Durch Glühen von schwefelsaurem Baryt, Kohle, Schwefel und Antimonsulfür erhält man die Verbindung nicht; Wasser löst aus der geglühten Verbindung nur sehr wenig auf. Kocht man Barythydrat mit Antimon-

[1]) Annalen der Physik. Bd. 52. S. 193 ff.

Digitized by Google

persulfid, so bildet sich, wie bei der Behandlung mit Kali, Antimonsäure, nur verhältnissmäfsig in noch gröfserer Menge (s. Antimonpersulfid-Kalium).

Antimonpersulfid-Blei: $3\,PbS.SbS_5$ bildet sich, wenn eine Lösung von Bleizucker in aufgelöstes Antimonpersulfid-Natrium getröpfelt wird. Man darf die Lösungen nicht zu concentrirt anwenden, muss langsam und unter starkem Umrühren zugiefsen, den Niederschlag mit der Flüssigkeit einige Zeit in der Wärme digeriren und dabei stark und oft umrühren. Es wird nämlich jeder Tropfen Bleilösung bei seinem Einfallen leicht von einer Hülle des Niederschlages umschlossen; bringt man den Niederschlag so auf das Filtrum, so läuft die antimonpersulfid-Natriumhaltige Flüssigkeit zuerst ab; alsdann wirkt die eingeschlossene, unzersetzte Bleizuckerlösung auf das Antimonpersulfid-Blei, die Essigsäure wird frei und diese entwickelt aus dem noch nicht ganz abgelaufenen Antimonpersulfid-Natrium Schwefelwasserstoff. Man erhält daher bei Nichtbeachtung der angegebenen Vorsichtsmafsregeln jenes Salz mit Schwefelblei und Antimonsäure gemischt.

Einen, 8 Aeq. Blei, 8 Aeq. Schwefel, 1 Aeq. Antimon und 5 Aeq. Sauerstoff enthaltenden Niederschlag giebt eine Antimonpersulfid-Natriumlösung, wenn sie in überschüssige Bleizuckerlösung getropft und längere Zeit damit gekocht wird. Die Flüssigkeit zeigt stark saure Reaction. $(3\,NaS.SbS_5) + 8\,(PbO.\overline{Ac}) = 8\,PbS + SbO_5 + 3\,NaO + 8\,\overline{Ac}$. Beim Erwärmen des Niederschlages mit Kalilauge bleibt reines Schwefelblei zurück. Die Kalilauge lässt bei Uebersättigung mit Salzsäure weifse Antimonsäure niederfallen. Erhitzt man den Niederschlag in geschlossenen Gefäfsen möglichst rasch und stark, so entweicht viel schweflige Säure, es sublimirt aber kein Schwefel; der halb geschmolzene Rückstand ist mit krystallisirtem Antimonoxyd überzogen und enthält Schwefelblei und Antimonsulfür.

Wird das Antimonpersulfid-Blei bei 130° getrocknet und dann in einem Destillationsapparat erhitzt, so bleibt ein bei schwacher Rothglühhitze geschmolzener, aus $3\,PbS.SbS_5$ bestehender Rückstand und 2 S sublimiren. Durch Kochen mit Kalilauge wird das Antimonpersulfid-Blei zerlegt, in Schwefelblei, welches zurück bleibt, und Antimonpersulfid, welches sich unter theilweiser Oxydation zu Antimonsäure in dem Kali löst. Antimonsäure so wie Antimonpersulfid werden durch Uebersättigen der gelblichen Flüssigkeit mit Salzsäure daraus gefällt.

*Antimonpersulfid-Calcium: $3\,CaS.SbS_5$ entsteht auf dieselbe Weise wie das Barytsalz. Man kann es aber weder durch Abdampfen, wobei es zersetzt wird, noch durch Vermischen mit Alkohol, wodurch eine ölige, das Salz enthaltende, wässerige Lösung sich abscheidet, im krystallisirten Zustande erhalten.

Antimonpersulfid-Natrium mit Chromammoniakalaun versetzt, giebt eine orangefarbige Fällung, wahrscheinlich ein Gemenge von Antimonpersulfid und Chromoxyd.

Antimonpersulfid-Eisen. Beim Eingiefsen von schwefelsaurer Eisenoxydlösung in Antimonpersulfid-Natrium entsteht ein schwarzer Niederschlag, der aber so leicht zersetzt wird, dass er sich schon beim Filtriren grau und dann sehr bald rostgelb färbt. Setzt man zu schwefelsaurem Eisenoxyd-Ammoniak Antimonpersulfid-Natrium, so entsteht ein

Digitized by Google

grünlich brauner Niederschlag, so lange noch Eisen im Ueberschuss vorhanden ist. Er enthält kein Eisen, sondern besteht nur aus Schwefel und Schwefelantimon. Das Eisenoxyd ist, zu Oxydul reducirt, in der Lösung enthalten.

Antimonpersulfid-Kadmium. Neutrales Kadmiumoxydsalz liefert, in Antimonpersulfid-Natriumlösung getropft, einen hell orangefarbenen Niederschlag. Bei überschüssigem Kadmiumsalz ist er etwas dunkler, bei längerem Stehen rothbraun.

*Antimonpersulfid-Kalium: $3\,KS.SbS_5 + 9$ aq., wird am besten nach der Bd. I, S. 433, für das Natronsalz gegebenen, ersteren Vorschrift bereitet. Es sind gelbliche, an der Luft zerfliefsende, und sich mit einem kermesfarbigen Ueberzuge bedeckende Krystalle, in Wasser sehr leicht löslich, in der Wärme schmelzend, und nach dem Entweichen des Krystallwassers eine braune Masse bildend.

Leitet man in eine Auflösung von antimonsaurem Kali ($KO.SbO_5 + 5$ aq.) Schwefelwasserstoff, so werden 2 Aeq. Antimonsäure als Antimonpersulfid gefällt, während in Lösung das vorher beschriebene Kaliumsalz vorhanden ist.

Wird Antimonpersulfid mit mäfsig concentrirter Kalilauge in der Kälte übergossen, so verliert es seine Farbe, ein weifses, saures antimonsaures Kali ($KO.2\,SbO_5 + 6$ aq.) bleibt ungelöst (was bei dem überschüssig vorhandenen Kali allerdings auffallend erscheinen muss), es bildet sich freies Schwefelkalium, und beim Abdampfen der Flüssigkeit erhält man ein farbloses Doppelsalz von:

Antimonpersulfid-Kalium mit antimonsaurem Kali: $[(3\,KS.SbS_5 + 9$ aq.$) + (KO.SbO_5 +$ aq.$)]$, welches in langen Nadeln krystallisirt, die an der Luft nicht zerfliefsen, sich aber mit einem kermesfarbigen Ueberzuge bedecken. Mit kaltem Wasser übergossen werden die Krystalle milchweifs, ein Theil löst sich und es bleibt ein weifser, aus saurem antimonsaurem Kali bestehender Rückstand. In heifsem Wasser ist das Salz leicht löslich, Säuren fällen daraus einen hell orangefarbenen, aus Antimonpersulfid und Antimonsäure bestehenden Niederschlag.

Das entsprechende Natrondoppelsalz existirt nicht, weil bei der Einwirkung der Natronlauge auf Antimonpersulfid alle Antimonsäure gleich als saures, antimonsaures Natron aufgelöst bleibt.

In der Hitze wird das Antimonpersulfid vollständig von Kalilauge gelöst. Wird diese Lösung verdünnt und mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, so scheidet sich allmälig ein kermesfarbener Niederschlag ab, der aber nur Antimonpersulfid mit etwas Antimonpersulfid-Kalium ist und weder Antimonsulfür noch Antimonsäure enthält.

Kohlensaures Kali wirkt in der Kälte nicht auf Antimonpersulfid, erst beim Kochen bildet sich das Antimonpersulfid-Kalium unter Abscheidung von antimonsaurem Kali. Deshalb entwickelt auch die Lösung bei Zusatz von Säuren Schwefelwasserstoff.

Antimonpersulfid-Kobalt ist ein schwarzer Niederschlag, auf ähnliche Weise wie die Bleiverbindung zu erhalten. An der Luft oxydirt er sich und wird durch kochende Salzsäure zerlegt.

Antimonpersulfid-Kupfer: $3\,CuS.SbS_5$. Unter denselben Verhältnissen wie das Bleisalz zu erhalten; bildet einen dunkelbraunen

Digitized by Google

Niederschlag, der durch Kalilösung wie die Bleiverbindung zerlegt wird. Beim Erhitzen sublimirt Schwefel und es bleibt ein bei anfangendem Glühen schmelzender Rückstand, der aus Antimonpersulfid-Kupfersubsulfuret zu bestehen scheint.

Bei Anwendung von überschüssigem schwefelsaurem Kupferoxyd und längerem Kochen des Niederschlages in der Flüssigkeit erhält man auch hier ein Gemenge von Schwefelkupfer und Antimonsäure, welches beim raschen Erhitzen unter Luftabschluss schweflige Säure ausgiebt und Kupfersulfuret mit Antimonoxyd gemengt hinterläfst.

Wenn reine Antimonsäure mit reinem Schwefelkupfer, oder Antimonpersulfid-Kupfersulfuret mit Kupferoxyd, in der Weise gemischt werden, dass, wie in dem beschriebenen Salz, 8 Aeq .Kupfer, 8 Aeq. Schwefel, 1 Aeq. Antimon und 5 Aeq. Sauerstoff in der Mischung enthalten sind, so erhält man durch Glühen beider Gemenge absolut dieselben Producte, wie aus obigem Niederschlage. Es lässt sich daher hieraus kein Schluss auf seine Zusammensetzung ziehen. Aber Arsenpersulfid-Natrium, in überschüssiges schwefelsaures Kupferoxyd getropft und gekocht, liefert nur Kupfersulfuret, während alles Arsen als Arsensäure in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Die Analogie der Arsenverbindungen mit denen des Antimons lässt vermuthen, dass jene antimonhaltigen Niederschläge nur Gemenge aus Schwefelmetall und Antimonsäure sind.

Antimonpersulfid-Magnesium. Wird in Wasser, worin Magnesiahydrat suspendirt ist, Schwefelwasserstoffgas geleitet und dann frisch gefälltes Antimonpersulfid im Ueberschuss zugesetzt, so löst sich letzteres. Aus der gelben Flüssigkeit lassen sich aber keine Krystalle, weder durch Abdampfen noch durch Vermischen mit Alkohol erhalten. Der an das Magnesium gebundene Schwefel steht aber auch hier in dem Verhältniss von 3 : 5, zu dem des gelösten Antimonpersulfids.

Antimonpersulfid-Mangan. Die Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul, mit Antimonpersulfid-Natrium versetzt, liefert zuerst eine weifsliche Trübung, bald bildet sich aber ein rothbrauner Niederschlag, der sich durch Erwärmen in der Flüssigkeit nicht ändert, aber sowohl beim Auswaschen wie noch mehr beim Trocknen durch Oxydation röthlich grau wird.

*Antimonpersulfid-Natrium: $3NaS.SbS_5 + 18$ aq. Das Salz enthält 42,79 Thle. Antimonpersulfid, 24,12 Thle. Schwefelnatrium und 33,09 Thle. Wasser. Bei 15° erfordert es 2,9 Thle. Wasser zu seiner Auflösung. Beim Erhitzen schmilzt es in seinem Krystallwasser, nach Verflüchtigung desselben bildet es eine grauweifse Masse, die an der Luft zu einem voluminösen Pulver zerfällt. Bei beginnendem Glühen kommt es in Fluss, ohne, wenn der Luftzutritt abgehalten wird, zersetzt zu werden. Die geschmolzene Masse ist leberbraun und löslich in Wasser mit Hinterlassung einer geringen Menge von Schwefelantimon. Die Zersetzung der Lösung sowohl, wie des Salzes bei Luftzutritt ist durch die Gegenwart von Kohlensäure bedingt, doch findet vollständige Zersetzung selbst nach Monaten nicht statt. Der entstandene rostbraune Niederschlag scheint beim Auswaschen etwas verändert zu werden. Er enthält Antimonpersulfid-Natrium und Antimonsulfuret, in der Flüssigkeit findet man neben Schwefelnatrium kohlensaures und unterschwefligsaures, aber kein schwefelsaures Natron.

Wird zu einer Brechweinsteinlösung Antimonpersulfid-Natrium gesetzt,

Digitized by Google

so entsteht im ersten Augenblick eine rothe Färbung, bald aber scheidet sich ein orangefarbener Niederschlag ab. Er enthält Antimonpersulfid, Antimonsulfuret und Antimonoxyd: $3\,(KO.\overline{Tr} + SbO_3\,Tr) + 3\,NaS.SbS_5 = 3\,(KO.\overline{Tr} + NaO.\overline{Tr}) + 2\,SbO_3 + SbS_3 + SbS_5$ [$= 2\,(SbS_4 + SbO_3)$]. Der Niederschlag schmilzt bei erhöhter Temperatur zu einer schwarzen metallglänzenden Masse, welche an den Kanten roth durchscheinend ist und von heifser Salzsäure vollkommen gelöst wird. Mit Kalilauge übergossen wird derselbe zersetzt und es bleibt ein gelber Rückstand, der aus Schwefelnatrium, Antimonoxyd und Antimonoxyd-Kali besteht.

Antimonpersulfid-Nickel ist ein schwarzer Niederschlag, der sich an der Luft oxydirt und durch heifse Salzsäure zersetzt wird.

Antimonpersulfid-Quecksilber. — a) Antimonpersulfid-Quecksilbersulfuret: $3\,HgS.SbS_5$, bildet sich wie das entsprechende Bleisalz beim Eintröpfeln von Quecksilberchlorid in überschüssige Antimonpersulfidlösung als orangefarbiger Niederschlag, den man in der Flüssigkeit erhitzen muss. Wenn man den ausgewaschenen Niederschlag mit Quecksilberchloridlösung übergiefst, oder Antimonpersulfidlösung in überschüssige Quecksilberchloridlösung tropft und die Niederschläge mit den Flüssigkeiten kocht, so erhält man einen weifsen unlöslichen Körper, dessen Zusammensetzung die Formel: $3\,HgS.SbS_5 + 3\,HgCl + 3\,HgO$ ausdrückt. Es ist eine Verbindung und nicht ein Gemenge, da er von den einfachen Säuren nur wenig angegriffen wird; Königswasser löst ihn dagegen leicht auf. Kali zersetzt die Verbindung augenblicklich, schlägt schwarzes Schwefelquecksilber nieder und löst Antimonsäure auf; die kalihaltige Flüssigkeit, mit Salpetersäure gesättigt, lässt darauf die Antimonsäure niederfallen, und salpetersaures Silber zeigt die Gegenwart von Salzsäure an. — b) Antimonpersulfid-Quecksilbersubsulfuret. Man erhält schwarze Niederschläge, sowohl wenn man überschüssiges salpetersaures Quecksilberoxydul mit Antimonpersulfid-Natriumlösung vermengt, als wenn letztere vorwaltet.

Antimonpersulfid-Silber: $3\,AgS.SbS_5$, ganz auf dieselbe Weise wie die entsprechenden Blei- und Kupferverbindungen erhalten, bildet einen schwarzen, so vollkommen unlöslichen Niederschlag, dass, wenn man gerade so viel salpetersaure Silberlösung zutröpfelt, bis alles Antimon dadurch gefällt wird, weder dies noch jenes Metall, sondern nur salpetersaures Natron und freie Salpetersäure in der Flüssigkeit enthalten ist. Durch Erhitzen bei Luftabschluss sublimirt Schwefel und es bleibt ein geschmolzener, aus $3\,AgS.SbS_3$ bestehender Rückstand von grauer Farbe, der wie das Rothgültigerz beim Zerreiben ein rothes Pulver giebt.

Um den antimonsäurehaltigen Niederschlag von Schwefelsilber zu erhalten, muss derselbe mehrere Stunden mit der, überschüssiges Silber enthaltenden Flüssigkeit gekocht werden. Die Antimonsäure lässt sich durch Kali leicht daraus ausziehen.

Antimonpersulfid-Strontium wird wie das Calciumsalz erhalten, ist ebenfalls nicht krystallisirbar.

Antimonpersulfid-Uran ist ein gelbbrauner, mittelst Ammonium-Uranchlorid und Antimonpersulfid-Natrium zu erhaltender Niederschlag.

Digitized by Google

Antimonpersulfid-Wismuth ist wohl schwer frei von Antimonpersulfid und Schwefelwismuth zu erhalten, weil die Wismuthlösungen viel überschüssige Säure enthalten.

Antimonpersulfid-Zink, entsteht durch Eintröpfeln von schwefelsaurer Zinkoxydlösung in überschüssiges Antimonpersulfid als orangefarbner Niederschlag; derselbe löst sich beim Erhitzen in der Flüssigkeit auf, beim Auswaschen geht er zum Theil durch das Filtrum. Chlorwasserstoff zersetzt diese Verbindung und löst sie vollständig auf.

Der mit überschüssigem Zinksalz bereitete Niederschlag besitzt dieselbe Farbe, ist aber nicht leicht frei von dem vorhergehenden zu erhalten, selbst wenn er sehr lange mit der Flüssigkeit gekocht wird. Rauchende Salpetersäure zerlegt ihn unter Feuererscheinung.

Antimonpersulfid-Zinnsulfuret wird mit Zinnchlorürlösung als ein gelbbrauner Niederschlag erhalten. *V.*

*Antimonsäure. Nach Fremy[1]) existiren zwei verschiedene Modificationen der Antimonsäure, eine einbasische und eine zweibasische, deren erstere er Antimonsäure, die andere Metaantimonsäure nennt.

Die einbasische Antimonsäure ist die Bd. I, S. 434 beschriebene, aus dem beim Schmelzen von Antimon mit Salpeter erhaltenen neutralen antimonsauren Kali, durch Fällung vermittelst Salpetersäure dargestellte Verbindung. Der bei gewöhnlicher Temperatur in einem Luftstrome getrocknete Niederschlag besitzt nach Fremy die Zusammensetzung: $SbO_5 . 5\,HO$ (wahrscheinlich $HO . SbO_5 + 4$ aq.). Man gewinnt dieselbe Antimonsäure ebenfalls dadurch, dass man Antimon in Salzsäure, der man allmälig Salpetersäure zusetzt, auflöst, die Lösung zur Trockne verdampft, darauf Salpetersäure hinzufügt und wieder zur vollständigen Verjagung derselben erwärmt, ohne jedoch die Temperatur bis zum Glühen zu steigern. Es bleibt dann ein weifses Antimonsäurehydrat von der Zusammensetzung $HO . SbO_5$ zurück, welches sein basisches Wasseratom schon weit unter der Glühhitze verliert. Die dadurch gebildete wasserfreie Antimonsäure besitzt eine hell citronengelbe Farbe. Letztere ist unlöslich in Wasser und Säuren, ohne Wirkung auf Lackmuspapier, giebt in der Glühhitze Sauerstoff aus, und verwandelt sich dabei in antimonige Säure. Sie wird durch Kochen mit concentrirter Kalilauge oder beim Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Kali gelöst, woraus sie die Kohlensäure austreibt. Auf Zusatz von Säuren fällt daraus Antimonsäurehydrat nieder.

Das Antimonsäurehydrat: $HO . SbO_5$, ist im Wasser ein wenig löslich, röthet Lackmus, und wird schon in der Kälte von concentrirter Salzsäure, so wie von Kalilauge gelöst. Ein Zusatz von wenig Wasser zu der Auflösung in Salzsäure bewirkt nach einiger Zeit wieder eine Fällung von Antimonsäurehydrat; mit viel Wasser auf einmal verdünnt, bleibt die Lösung klar (C. Gmelin). Kaustisches Ammoniak löst davon in der Kälte nichts auf. — Durch Erhitzen mit einem grofsen Ueberschuss von Kalihydrat geht die Antimonsäure in metaantimonsaures Kali über.

---

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. XXIII, pag. 404; auch Journal für prakt. Chemie, Bd. 45, S. 209.

Digitized by Google

Metaantimonsäure nennt Fremy die durch Zersetzung von fünffach Chlorantimon mit Wasser erhaltene Säure. Dieselbe entsteht nach ihm ebenfalls in Verbindung mit Kali, wenn man Antimonsäure oder antimonsaures Kali mit einem Ueberschuss von Kali erhitzt (s. unten antimonsaures und metaantimonsaures Kali). Sie unterscheidet sich nach Fremy von der Antimonsäure dadurch, dass sie zwei Atome Basis sättigt, von Säuren leichter, und von Ammoniak nach längerer Zeit selbst in der Kälte vollständig gelöst wird. Auch in vielem kalten Wasser löst sie sich vollkommen auf, und wird daraus durch Säuren wieder gefällt. Sie ist wenig beständig und geht leicht, selbst im Wasser, in Antimonsäure über. Das Metaantimonsäurehydrat besteht nach Fremy aus $SbO_5 . 4\,HO$.

*V.*

*Antimonsaure Salze. Die beiden Modificationen der Antimonsäure, Fremy's Antimonsäure und Metaantimonsäure bilden zwei Reihen von Salzen, welche denen der Metaphosphorsäure und Pyrophosphorsäure entsprechen. Die neutralen Salze der Antimonsäure sind nach der allgemeinen Formel: $MO . SbO_5$, die der Metaantimonsäure nach der Formel: $2\,MO . SbO_5$, die sauern metaantimonsauren Salze der Formel $\left.\begin{matrix} MO \\ HO \end{matrix}\right\} . SbO_5$ entsprechend zusammengesetzt [1]).

Antimonsaures Ammoniumoxyd: $NH_4O . SbO_5 + 4$ aq. Sowohl Antimonsäurehydrat wie Metaantimonsäurehydrat lösen sich in der Hitze in Ammoniak auf, in beiden Fällen scheidet sich antimonsaures Ammoniak von obiger Zusammensetzung als ein weifser pulverförmiger Körper aus. Dass der flockige Niederschlag, welcher entsteht, wenn man die wässerige Lösung von antimonsaurem Kali mit Salmiak vermischt, die nämliche Zusammensetzung habe, ist unwahrscheinlich, weil die darüber stehende Flüssigkeit eine alkalische Reaction erhält. Nach Berzelius ist dieser Niederschlag zweifach antimonsaures Ammoniumoxyd. Dieselbe Verbindung setzt sich beim Verdunsten jener Lösung als weifses Pulver ab.

Metaantimonsaures Ammoniumoxyd. Das Metaantimonsäurehydrat löst sich langsam schon in der Kälte in Ammoniak zu einem schwierig isolirbaren Salz, welches gleich dem entsprechenden Kalisalz wahrscheinlich 2 Aeq. Ammoniumoxyd auf 1 Aeq. Metaantimonsäure enthält. Wenn man die wässerige Lösung mit ein paar Tropfen Alkohol versetzt, so scheidet sich

Saures metaantimonsaures Ammoniumoxyd: $NH_4O . SbO_5 + 6\,HO$ (wahrscheinlich $\left.\begin{matrix} NH_4O \\ HO \end{matrix}\right\} . SbO_5 + 5$ aq., dem sauren mntaantimonsauren Kali entsprechend, und nur 1 Aeq. Wasser weniger enthaltend), als ein krystallinisches Salz aus. Seine wässerige Lösung präcipitirt ebenfalls die Natronsalze. Es ist sehr wenig beständig; eine mäfsige Temperaturerhöhung genügt, um es unter Wasserverlust in unlösliches antimonsaures Ammoniak zu verwandeln. Wird jenes krystallinische Salz mit Wasser gekocht, so sieht man es die krystallinische

---

[2]) Fremy in Annal. de Chimie et de Phys. [3] T. XII, p. 316 u. 357. — Auch im Pharm. Centralbl. 1845, S. 172. — Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. XXIII, pag. 404.

Digitized by Google

Textur verlieren und in ein weifses Pulver übergehen, ohne dass eine Spur von Ammoniak dabei frei wird. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur und in verschlossenen Gefäfsen findet nach einiger Zeit von selbst die Umwandlung des trockenen Salzes in antimonsaures Ammoniak statt (Fremy).

Antimonsaurer Baryt: $BaO.SbS_5$, fällt auf Zusatz von Chlorbaryumlösung zu antimonsaurem Kali als flockiger Niederschlag zu Boden; er wird in der Flüssigkeit allmälig körnig, ist in überschüssigem Chlorbaryum nicht unlöslich; der beim Eintröpfeln von etwas antimonsaurer Kalilösung in Chlorbaryum entstehende Niederschlag löst sich nach einiger Zeit in dem überschüssigen Haloidsalz wieder auf. Beim Verdunsten scheiden sich Körner von antimonsaurem Baryt ab. Kohlensäure zersetzt die Lösung nicht.

Wenn man antimonige Säure mit kohlensauerm Kali schmilzt, die gepulverte Masse mit kaltem Wasser auswäscht, den Rückstand in siedendem Wasser löst und in eine siedende Lösung von Chlorbaryum filtrirt, so fallen, aufser flockigem antimonsauren Baryt, silberglänzende Krystallnadeln von Antimonoxyd-Baryt nieder; verdünnte Säuren ziehen daraus die Baryterde aus.

Antimonsaures Bleioxyd: $PbO.SbO_5$, wird durch Vermischen der Auflösungen von salpetersaurem Bleioxyd und antimonsaurem Kali als weifser, käseähnlicher, wasserhaltiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten. Es bildet sich auch durch Behandlung von Antimonblei mit heifser Salpetersäure. Beim Erhitzen wird es unter Wasserverlust gelb. Durch Glühen auf der Kohle in der Löthrohrflamme reducirt es sich mit schwacher Verpuffung zu Antimonblei. Salpeter zersetzt es nur sehr unvollständig.

Ein basisches antimonsaures Bleioxyd findet unter dem Namen Neapelgelb in der Oelmalerei vielfache Anwendung. Man soll es von dem schönsten Farbenton erhalten, wenn man 2 Thle. chemisch reines salpetersaures Bleioxyd mit 1 Thl. des reinsten Brechweinsteins und 4 Thln. öfters umkrystallisirten Kochsalzes mengt und zwei Stunden lang einer eben zum Schmelzen des letzteren hinreichenden Glühhitze aussetzt. Das Kochsalz wird alsdann mit Wasser ausgezogen und das Neapelgelb als feines Pulver erhalten, wenn die Temperatur nicht zu hoch gesteigert worden ist. Durch Zusammenschmelzen einer gepulverten Legirung aus gleichen Theilen Antimon und Blei mit dem 3fachen Gewichte Salpeter und dem 6fachen Kochsalz erhält man dieselbe Farbe, jedoch meistens weniger schön.

Herrmann[1]) hat ein schwefelgelbes, natürliches, basisches antimonsaures Bleioxyd von Nertschinsk unter dem Namen Antimonocher beschrieben, dessen Zusammensetzung der Formel $3\,PbO.SbO_5 + 4$ aq. entspricht.

Antimonsaures Calciumoxyd: $CaO.SbO_5$, wird wie das Barytsalz durch doppelte Zersetzung erhalten. Es ist ein krystallinischer Niederschlag, der sich wie kohlensaure Kalkerde fest an die Wände der Gefäfse ansetzt.

---

[1]) Journ. für prakt. Chemie. Bd. 34, S. 179 u. Bd. 38, S. 191.

Digitized by

Antimonsaures Eisenoxydul ist ein weifser, an der Luft gelb werdender Niederschlag; das Oxydsalz ist blassgelb.

Antimonsaures Kali: $KO.SbO_5$. Das wasserfreie antimonsaure Kali entsteht drrch Eintragen eines Gemenges von 1 Thl. Antimon und 4 Thln. Salpeter in einen rothglühenden hessischen Tiegel und bildet das weifse Pulver, welches nach dem Auskochen der verpufften Masse mit Wasser unlöslich zurückbleibt. Es ist derselbe Körper, welchen man früher für saures antimonsaures Kali ansah (vergl. Bd, I, S. 435). Dasselbe ist in kaltem Wasser fast völlig unlöslich, von kochendem wird es langsam gelöst und verwandelt sich dabei durch Aufnahme von 5 Aeq. Krystallwasser in das sogenannte gummöse antimonsaure Kali: $KO.SbO_5 + 5$ aq., welches beim Abdampfen eine syrupdicke Flüssigkeit giebt, und zuletzt eine weifse Salzmasse bildet. Dieses in Wasser lösliche Salz hat nicht die Eigenschaft, in Natronsalzen einen Niederschlag zu erzeugen; dagegen wird es von einer Salmiaklösung gefällt. Wird jenes im luftleeren Raume getrocknete gummöse Salz mehrere Stunden lang einer Temperatur von 160° ausgesetzt, so verliert es 2 Aeq. Wasser, und verwandelt sich in die Verbindung: $KO.SbO_5 + 3$ aq., welche, gleich dem wasserfreien Salz, in kaltem Wasser vollkommen unlöslich ist, durch anhaltendes Kochen mit Wasser aber wieder in das lösliche gummöse Salz übergeht.

Saures antimonsaures Kali: $KO.2SbO_5 + 6HO$, schlägt sich nach Berzelius als ein blendend weifses Pulver nieder, wenn man einen langsamen Strom von Kohlensäure in die Auflösung von neutralem antimonsauren Kali leitet, so lange noch ein Niederschlag erfolgt. Auch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure, mit Vorsicht zugesetzt, bewirken dieselbe Fällung.

Metaantimonsaures Kali: $2KO.SbO_5$ (deliquescirendes antimonsaures Kali), erhält man durch längeres Schmelzen des gummösen antimonsauren Kalis im Silbertiegel mit dem dreifachen Gewicht Aetzkali. Die Masse ist dann in Wasser fast ganz löslich. Beim langsamen Abdampfen dieser stark alkalischen Lösung setzt sich jenes Salz in warzigen, an der Luft zerfliefslichen Krystallen ab. Durch längeres Kochen seiner wässerigen Lösung wird es in gummöses antimonsaures Kali verwandelt. Ueberhaupt kann das Salz in Lösung nur bei einem grofsen Ueberschuss von freiem Kali bestehen. Mit kaltem Wasser in Berührung, wird es unter Verlust von Kali in saures metaantimonsaures Kali: $KO.SbO_5 + 7HO = \begin{matrix} KO \\ HO \end{matrix}\Big\}SbO_5 + 6$ aq. (auch körniges antimonsaures Kali genannt), zerlegt. Dasselbe hat eine körnige krystallinische Beschaffenheit, ist im Wasser ziemlich schwer löslich, und verwandelt sich damit nach längerer Zeit in gummöses antimonsaures Kali. Bis zu 200° erhitzt, verliert es nur 6 Aeq. Wasser, das siebente geht erst bei 300° weg. Es erzeugt in Salmiaklösungen keinen Niederschlag, dagegen bewirkt es in Natronsalzen sogleich eine körnige krystallinische Fällung, wodurch es sich von dem antimonsauren Kali wesentlich unterscheidet. Durch hinlängliches Waschen mit Wasser von allem Ueberschuss an Alkali befreiet, giebt es mit Natronlösungen, die nur $^1/_{300}$ Natronsalz enthalten, sogleich einen Niederschlag, und ist daher als Reagenz auf Natronsalze nicht unwichtig.

Digitized by Google

Nach Fremy bereitet man sich das Salz zu diesem Zweke am besten auf folgende Weise: Durch Glühen von 1 Thl. Antimon und 4 Thln. Salpeter in einem hessischen Tiegel und Auslaugen der Salzmasse mit kaltem Wasser gewonnenes antimonsaures Kali wird mehrere Stunden lang mit Wasser gekocht, welches in dem Maafse, als es verdampft, wieder ersetzt werden muss, und die dadurch erzeugte Lösung von gummösen antimonsaurem Kali unter Zusatz von festem Kalikydrat so weit eingedampft, bis eine herausgenommene Probe krystallinisch erstarrt. Das Abdampfen wird dann sogleich unterbrochen, worauf sich während des Erkaltens metaantimonsaures Kali in reichlicher Menge absetzt, welches man, durch Decantation von der alkalischen Mutterlauge befreit, auf Platten von unglasirtem Porcellan trocknen lässt. Das Salz muss trocken aufbewahrt werden, weil die wässerige Lösung sich mit der Zeit in antimonsaures Kali verwandelt. Man entfernt den Ueberschuss des Alkalis am besten jedesmal erst unmittelbar vor seiner Anwendung als Reagenz auf Natron.

Antimonsaures Kobaltoxyd.: $CoO.SbO_5$. Wenn man mit antimonsaurem Kali eine siedende Lösung von Kobaltoxydsalzen fällt, so löst sich anfangs der Niederschlag auf, setzt sich aber bald in Form eines röthlichen Krystallmehles wieder ab. Beim Erwärmen verliert es sein Krystallwasser, wird dunkelviolett, dann schwarz. Bis zum Glühen erhitzt, verglimmt es und wird beinahe weifs.

Antimonsaures Kupferoxyd: $CuO.SbO_5$, ist ein grünliches Krystallmehl, welches beim Erwärmen $19^1/_2$ Procent Krystallwasser verliert und schwarz wird. Bis zum Glühen erhitzt, verglimmt es wie das Kobaltoxydsalz, wird weifs und ist nun wie dieses für Säuren und Alkalien auf nassem Wege unangreifbar. Auf der Kohle vor dem Löthrohr reducirt es sich leicht zu Antimonkupfer.

Antimonsaures Lithion: $LO.SbO_5$. Da auch dies Salz in Wasser schwer löslich ist, so lässt es sich durch Versetzen einer concentrirten Chlorlithiumlösung mit antimonsaurem Kali in Flocken fällen. Diese werden bald körnig krystallinisch. In heifsem Wasser ist der Niederschlag leicht löslich und schiefst beim Erkalten in Körnern an. In verdünnten Lösungen erhält man keinen Niederschlag, da das Salz viel leichter löslich ist, als das Natronsalz.

Antimonsaure Magnesia. Tropft man die Lösung eines Magnesiasalzes in antimonsaures Kali, so erhält man einen flockigen Niederschlag, der nicht krystallinisch wird. Verfährt man umgekehrt, so erhält man anfangs keinen Niederschlag, weil derselbe in überschüssigem Magnesiasalz löslich ist. Hört man mit dem Zusatz auf, sobald ein bleibender Niederschlag sich eben zu zeigen beginnt, so bilden sich beim Stehen mikroskopische Krystalle von antimonsaurer Magnesia, setzt man einen Ueberschuss des Kalisalzes sofort zu, so ist der Niederschlag nicht krystallinisch.

Antimonsaures Manganoxydul. Ist in Wasser schwer löslich, etwas löslicher in überschüssigem Manganoxydulsalz, weifs, an der Luft unveränderlich. Es wird durch Glühen unangreifbar für Säuren, beim Glühen findet jedoch keine Feuererscheinung statt.

Saures metaantimonsaures Natron: $\left.\begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\right\}SbO_5 + 6\,aq.$



Digitized by Google

Wird saures metaantimonsaures Kali, welches ganz frei von überschüssigem Kali ist, mit irgend einem Natronsalz versetzt, so entsteht bei überschüssigem Kalisalz sogleich ein flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird, wenn die Lösung nicht gar zu verdünnt war; selbst wenn die Lösung nur $^1/_{1000}$ Natronsalz enthält, setzt sich das metaantimonsaure Natron nach etwa 12 Stunden in kleinen Krystallen an den Wänden des Glases ab. Noch vollständiger und schneller geschieht dies nach Zusatz von etwas Alkohol. Salze von Lithion, Ammoniak und Erden dürfen nicht zugegen seyn, wenn auf diese Weise Natron entdeckt oder bestimmt werden soll, da sie bei hinreichender Verdünnung ähnliche Niederschläge bilden. Enthält die Flüssigkeit freies Natronhydrat, so ist das antimonsaure Salz weit löslicher als in Wasser. Das Salz verliert schon bei etwas über 100° 6 Aeq. Wasser, das 7te Aeq. erst bei gegen 300°. — Antimonsaures Natron ist ein lösliches Salz.

Antimonsaures Nickeloxyd ist grünlich weifs, in Wasser unlöslich.

Antimonsaures Quecksilberoxyd: $HgO.SbO_5$. Durch doppelte Zersetzung bereitet, bildet es einen orangegelben Niederschlag. Wird aber 1 Thl. Antimonpulver, mit 6—8 Thln. Quecksilberoxyd gemischt, erhitzt, so destillirt metallisches Quecksilber über und eine für Säuren fast ganz unangreifbare Verbindung von Antimonsäure mit Quecksilberoxyd bleibt mit dunkel olivengrüner Farbe zurück. Sie kann bis zum schwachen Glühen, ohne Zersetzung zu erleiden, geglüht werden; bei stärkerer Hitze entweicht Sauerstoff, Quecksilber destillirt ab und Antimonsäure bleibt zurück, die selbst bei der stärksten Hitze in antimonige Säure und Sauerstoff zerfällt. Chlorwasserstoffsäure löst im Kochen etwas davon auf und Ammoniak fällt aus dieser Lösung ein hellgrünes Pulver.

Antimonsaurer Strontian. Dies Salz ist so schwer löslich, dass selbst schwefelsaure Strontianerdelösung noch durch antimonsaure Kalilösung gefällt wird.

Antimonsaure Thonerde. Gieſst man die Thonerdelösung in überschüssiges antimonsaures Kali, so wird alle Thonerde, an Antimonsäure gebunden, in weifsen Flocken abgeschieden, diese sind aber etwas löslich in überschüssigem Thonerdesalz.

Antimonsaures Zinkoxyd: $ZnO.SbO_5$. Es ist ein unlöslicher krystallinischer Niederschlag, in überschüssigem Zinkoxydsalz etwas auflöslich. Erhitzt man denselben, so verliert er etwas Wasser und wird gelb, jedoch ohne Feuererscheinung. Er schmilzt nicht auf der Kohle vor dem Löthrohr und wird ohne Zusatz von Alkali nicht reducirt.

*V.*

Antimonsuboxyd: $Sb_3O_4$. Diese Verbindung wird nach Marchand[1]) gebildet, wenn man eine concentrirte Brechweinsteinlösung durch eine kräftige Grove'sche oder Bunsen'sche Kette zerlegt. Es tritt sehr lebhafte Gasentwickelung ein, die zum Theil von der Wasserzersetzung, zum Theil von der Weinsäure herrührt und an dem positiven Pole scheidet sich das Antimonsuboxyd als schwarzes Pulver auf der Platinplatte ab, welches bald in Masse auf den Boden des Gefäfses nieder-

[1]) Journal für prakt. Chemie. Bd. 34. S. 381.

Digitized by Google

fällt. Man gießt die Flüssigkeit ab und wäscht das Antimonsuboxyd mit heißem Wasser aus.

Es stellt nach dem Trocknen über Schwefelsäure ein sammtschwarzes, schweres, unter dem Mikroskope vollkommen homogen erscheinendes Pulver dar, welches unter dem Polirstahle metallischen Glanz annimmt, und beim Kochen mit Salzsäure in Metall und sich auflösendes Chlorür zerfällt. Mit Weinsteinlösung gekocht, scheidet es ebenfalls Metall ab, indem Oxyd gelöst wird. Es verliert die letzten Antheile von Feuchtigkeit sehr schwer. An der Luft erhitzt verglimmt es, minder erhitzt zu Oxyd, stärker erhitzt zu antimoniger Säure. Beim Erhitzen in einem zugeschmolzenen Glasrohre trennt es sich in einen kleinen, sich unten ansammelnden Regulus und in Antimonoxyd, welches sublimirt. *V.*

Antimonwasserstoff. Auf die Existenz dieses Gases wurde zuerst von Despretz aufmerksam gemacht. 1837 stellte es Levis Thompson dar und lehrte gleichzeitig mit Pfaff, F. Simon und Laugier seine Eigenschaften näher kennen, nachdem durch die Anwendung der Marsh'schen Probe auf Arsen das Gas eine größere Bedeutung gewonnen hatte. Gleiche Theile von Zink und Antimon zusammengeschmolzen liefern, in Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure geworfen, zwar fast reines, äußerst wenig freien Wasserstoff enthaltenden Antimonwasserstoff, aber die Entwickelung findet sehr langsam statt und hört bald auf. Nach Lassaigne ist es besser 3 Thle. Zink mit 2 Thln. Antimon zu legiren. Man erhält daraus ein Gas, welches nicht mehr als 2 Procent freien Wasserstoff enthält. Capitaine schreibt vor, 2 Thle. Zink mit 1 Thl. Antimon zusammen zu schmelzen. Ganz frei von Wasserstoff ist das Gas bis jetzt noch nicht dargestellt. Eine Legirung von Antimon und Kalium soll nur reines Wasserstoffgas liefern, wenn es in Wasser geworfen wird. Wenn Zink mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und eine Sauerstoffverbindung des Antimons zugesetzt wird, so entsteht unter gleichzeitiger Abscheidung von metallischem Antimon ebenfalls Antimonwasserstoff, welches sich mit dem entweichenden Wasserstoffgase mengt, und selbst wenn der Antimongehalt nur $^1/_{100}$ Gran beträgt, noch dadurch sichtbar gemacht werden kann, dass man das Gas anzündet und die Flamme gegen eine kalte Porzellanschale streichen lässt, auf der sich Flocken von abgesetztem Antimon bilden.

Das Gas ist nach Capitaine geruchlos. Der von Andern demselben zugeschriebene Geruch scheint durch Verunreinigung bedingt zu seyn. Erhitzt man das Gas, lässt man es z. B. durch eine an einer Stelle glühend gemachte Glasröhre streichen, so zerfällt es noch leichter als der Arsenwasserstoff in seine Bestandtheile, und das Antimon setzt sich als Metallspiegel an der nächsten kälteren Stelle ab. Dabei nimmt das Gas nicht an Volumen ab. Mit Sauerstoff oder Luft gemengt, verpufft es beim Entzünden oder durch den elektrischen Funken lebhaft unter Bildung eines weißen, aus Antimonoxyd bestehenden Rauches. Das aus einer Röhre ausströmende Gas verbrennt beim Anzünden mit blaugrünlicher Flamme und weißem Rauch; lässt man die Flamme an einen glatten kalten Körper anschlagen, so setzt sich darauf ein Spiegel von metallischem Antimon ab. Ueber Wasser aufbewahrt, zerfällt es allmälig, das Wasser wird von suspendirtem Antimon braun und an den Gefäßwänden setzen sich metallische Flitterchen ab. Chlor wirkt langsam auf das Gas ein, aber wenn man es durch Chlorwasser leitet, so wird es vollständig zerlegt und



Digitized by Google

alles Antimon zurückgehalten. Mit Chlor gemengt, verpufft es durch den elektrischen Funken. Jod- und Bromlösungen wirken ganz ähnlich. Schwefelsaure Kupferlösung wird nur sehr wenig bei langem Durchleiten des Gases zerlegt, es bilden sich wenige schwarze Flocken von Antimonkupfer. Salpetersaure Silberlösung wird leicht durch das Gas zerlegt, sie hält alles Antimon zurück, indem sich schwarzes, unlösliches Antimonsilber bildet; war Arsenwasserstoff beigemengt, so findet sich das Arsen in der Flüssigkeit als arsenige Säure (Simon). Nach Lassaigne sind in dem so dargestellten Antimonsilber 3 Aeq. Silber auf 1 Aeq. Antimon enthalten, er schliefst daraus, dass das Gas eine analoge Zusammensetzung $H_3Sb$ besitze. Rose fand aber, dass das Antimonwasserstoffgas aus Quecksilberchlorid einen anders zusammengesetzten Niederschlag fällt als der Arsenwasserstoff, und glaubt deshalb, dass die Zusammensetzung beider Gase nicht analog sey. Auch Platin- und Goldchloridlösungen werden durch das Gas reducirt, indem sich Antimon mit den Metallen verbindet. Von concentrirter Kalilauge oder Salpetersäure wird das Gas nicht verändert, aber von alkoholischer Kalilauge wird es absorbirt (Meifsner). Die Lösung wird bald braun und setzt metallisches Antimon in Pulverform ab.

Ruhland hat schon vor langer Zeit angegeben, dass, wenn man eine Antimonplatte als negativen Leiter der galvanischen Kette in schwach mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser tauchen lässt, sich braune Flocken, welche Antimon und Wasserstoff enthalten, absetzen. Nach Marchand [1]) erhält man diesen Körper in gröfserem Maafse, wenn man statt des sauren Wassers eine sehr concentrirte Salmiaklösung anwendet. Legt man in ein flaches Porcellangefäfs mit steilen Wänden ein Antimonstäbchen und giefst nur so viel Salmiaklösung hinzu, dass jenes nicht ganz davon bedeckt wird, verbindet alsdann das Stäbchen mit dem negativen Pole einer stark wirkenden Batterie, schiebt es so dicht als möglich an den Rand, dass es gewissermaafsen einen Theil der Flüssigkeit absperrt und legt parallel mit dem Antimon einen starken Platindraht in diesen Theil der Flüssigkeit, so scheiden sich von dem Antimon dicke schwarze Flocken ab, und wenn die Batterie kräftig genug wirkt, beginnen alsbald fortwährende Detonationen, von glänzender weifser Flamme und weifsem Rauche begleitet.

Marchand glaubt diese Erscheinung der Bildung eines selbstentzündlichen festen Antimonwasserstoffs zuschreiben zu müssen. Unter den angegebenen Bedingungen aber muss Chlorstickstoff gebildet werden, es ist daher viel wahrscheinlicher, dass dieser zu den Detonationen Veranlassung giebt. *V.*

**Antimonzinnober.** Diesen Namen hat Strohl [2]) einer zuvor schon von Unger beobachteten und von Pettenkofer [3]) untersuchten Verbindung gegeben, welche man durch Einwirkung von unterschwefligsaurem Natron im geringen Ueberschuss (60 Thle) auf Antimonchlorür (50 Thle.) und Wasser (500 Thle.) als schönen carmoisinrothen Niederschlag erhält. Die Reaction tritt schon in der Kälte, jedoch langsam ein, beim Erhitzen bis zum Sieden geht sie rasch von Statten. Der

---

[1]) Journal für prakt. Chemie. Bd. 84, S. 383.
[2]) Journ. de Pharm. et de Chim. [3] T. XVI. p. 11.
[3]) Dingl. Polyt. Journ. Bd. 113, S. 216.

Digitized by Google

mit kaltem Wasser sorgfältig gewaschene und bei gelinder Wärme getrocknete Niederschlag stellt ein höchst zartes, carmoisinrothes Pulver von sammetartigem Aussehen dar, welches weder durch Luft, noch durch Licht verändert wird, sich in Salzsäure unter Entbindung von Schwefelwasserstoff auflöst und überhaupt wie Kermes verhält. Seine Farbe wird beim Erwärmen immer dunkler, und zuletzt bleibt eine schwarze Masse, welche Antimonsaffran ist.

Nach Strohl ist dieser Körper eine Verbindung von Schwefelantimon mit Antimonoxyd, und der Formel: $SbS_3 . SbO_3$ entsprechend zusammengesetzt. Seine Bildung soll nach folgender Gleichung vor sich gehen: $2\,SbCl_3 + 3\,(Na . S_2O_2) + 6\,HO = SbS_3 . SbO + 3\,(NaO . SO_3) + 6\,HCl$. Nach Pettenkofer enthält der Antimonzinnober noch eine bedeutende Quantität von Chlorantimon ($SbCl_3$), welches leicht davon abdestillirt werden kann, worauf ein Gemenge von Schwefelantimon und Antimonoxyd in der Retorte zurückbleibt. Auch soll sich bei seiner Bildung, selbst wenn ein Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron vermieden ist, schweflige Säure in reichlicher Menge entwickeln, von deren Entstehung obige Gleichung keinen Nachweis giebt. Pettenkofer hat diese Farbe für Oelmalerei, ferner als Leim- und Wasserfarbe sehr brauchbar gefunden; dagegen eignet sie sich nicht für Fresco- und Wasserglasmalerei, weil sie durch Alkali zersetzt wird. *H. K.*

Antirrhinsäure [1]). Von Morin in der *Digitalis purpurea* und andern zur Familie der Antirrhineen gehörigen Pflanzen entdeckte Säure von unbekannter Zusammensetzung. Sie wird erhalten, wenn man die Blätter der Pflanze so lange mit Wasser destillirt, als das Uebergehende noch Geruch besitzt, das saure Destillat mit Baryt oder einer andern Base in geringerem Ueberschuss versetzt, im Wasserbade zur Trockne verdampft, den nach Benzoë riechenden Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure oder noch besser mit Oxalsäure übergiefst und wieder destillirt, wobei man zum Rückstande so lange Wasser setzt, als das Destillat durch den Geruch noch Säure erkennen lässt. Es wird zuletzt über Chlorcalcium im Wasserbade rectificirt. Man erhält dann eine gesättigte wässerige Lösung, auf der die Säure in öligen Tropfen schwimmt. Sie ist farblos, röthet stark Lackmus, löst sich in Alkohol. Mit Wasser in Berührung, bilden sich weifse Häutchen, die zuletzt auch gelöst werden. Der Geschmack ist unangenehm, der Geruch an die Pflanze erinnernd und Kopfschmerzen, selbst Betäubung bewirkend. *Lp.*

Apelainsäure, syn. mit Azelainsäure, s. d. Bd. I, S. 630.

Apfelsinenöl: $C_5H_4$. Wenn man frische Apfelsinenschalen mit Wasser destillirt, so geht mit denselben ein wohlriechendes, sauerstofffreies Oel über, welches dieselbe procentische Zusammensetzung wie Citronenöl hat (Völkel). *V.*

Apiin. Dieser Stoff ist von Braconnot [1]) in dem Kraute der Petersilie (*Apium Petroselinum*) entdeckt worden, doch scheint er ihn nicht rein erhalten zu haben.

---

[1]) Journ. de Pharm. 1845, Avril. pag. 299.

[2]) Annales de Chimie et de Phys. [3] T. IX, pag. 250.

Digitized by Google

Formel: $= C_{24} H_7 O_{13}$.

Nach den neueren Versuchen von v. Planta und Wallace[1]) wird das Apiin auf folgende Weise erhalten: Frisches, vor der Blüthe gesammeltes Petersilienkraut wird drei Mal mit Wasser ausgekocht. Die vereinigten Decocte setzen beim Erkalten eine dunkelgrüne Gallerte ab, die man mit kaltem Wasser wäscht und im Wasserbade zur Trockne bringt. Das erhaltene schmutzig grüne Pulver wird zu weiterer Reinigung mit Weingeist mehrmals ausgekocht; das Auskochen setzt man so lange fort, bis der heifs filtrirte Weingeist nicht mehr dunkelgrün, sondern hellbraun gefärbt ist. Beim Erkalten der spirituösen Flüssigkeiten erhält man wiederum eine dichte, dunkelgrüne Gallerte, von der man, nachdem sie in warmem Wasser aufgelöst worden, den Weingeist so weit abdestillirt, bis ein dichter, grüner Brei, untermengt mit einem weifsen, wachsartigen Pulver zurückbleibt. Dieser wird auf Leinwand geschüttet und durch Pressen mit der Hand von der dunkelgrün gefärbten Flüssigkeit getrennt. Die in dem Leinen befindliche Substanz ist nunmehr grünlich weifs. Durch wiederholtes Eintauchen in heifsen Weingeist und jedesmaliges Pressen, darauf durch Kochen mit öfters erneuerten Portionen Aether wird sie endlich ganz von Chlorophyll und Wachsstoff befreit und bildet nach dem Trocknen unter der Luftpumpe und im Wasserbade ein zartes, weifses Pulver, welches weder Geruch noch Geschmack hat und beim Verbrennen nur etwa 0,15 Procent Asche hinterlässt.

Das in dem abgepressten Weingeist nebst Wachs und Chlorophyll enthaltene Apiin kann noch gewonnen werden, indem man den Alkohol abdestillirt und den Rückstand so lange mit Aether behandelt, als dieser sich grün färbt.

Das Apiin, auf obige Weise dargestellt und im Wasserbade getrocknet, nimmt an der Luft etwa 3,86 Procent Feuchtigkeit auf. Beim Erhitzen von + 100° bis 180° verändert es sein Gewicht nicht, schmilzt aber bei letzterer Temperatur sehr rasch und giebt nach dem Erkalten eine glasige, brüchige, gelbliche Masse. Erst bei + 200° bis 210° beginnt die Zersetzung. Von kaltem Wasser bedarf es 8500 Thle. zur Auflösung, dagegen ist es leicht löslich in kochendem Wasser, das vorsichtig geschmolzene in noch höherem Grade als das nicht geschmolzene. 1 Thl. Apiin giebt mit 1527 Thln. Wasser beim Erkalten noch eine lockere Gallerte, die Fähigkeit zu gelatiniren hört aber erst bei einem Verhältniss von 1 Thle. Apiin zu 8500 Wasser auf. Kalter Weingeist ist ein besseres Auflösungsmittel für Apiin als kaltes Wasser, es bedarf von demselben nur 359 Thle. Kochender Weingeist nimmt so viel davon auf, dass der Siedepunkt der gesättigten Lösung über dem des Wassers liegt. Die weingeistigen Lösungen gelatiniren ebenfalls beim Erkalten.

Eigenthümlich ist die Reaction des schwefelsauren Eisenoxyduls auf das Apiin. Die Lösungen desselben werden nämlich dadurch blutroth gefärbt, und selbst bei sehr grofser Verdünnung tritt noch rothe Färbung ein. Mit Chlorbarium, essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd geben sie keinen Niederschlag, aber eine Auflösung von Bleizucker in Weingeist wird durch eine ebenfalls spirituöse Lösung von Apiin intensiv gelb gefällt. Der Bleigehalt des Niederschlages variirt zwischen 53,60 und 61,09 Procent.

Wenn man eine Auflösung von Apiin in Wasser längere Zeit kocht

---

[1]) Annalen der Chimie und Pharm. Bd. 74, S. 262.

Digitized by Google

und das verdunstete Wasser immer ersetzt, so färbt sich die Flüssigkeit zuletzt röthlich gelb und giebt beim Erkalten statt einer Gallerte einen leichtflockigen Niederschlag, dessen Zusammensetzung sich von der des Apiins dadurch unterscheidet, dass er 2 At. Wasser mehr enthält. Dieser neue Körper ist spröde und leicht zerreiblich, das Pulver desselben ist braun. In kochendem Wasser ist er leicht löslich, eben so in Weingeist. Die Reaction mit schwefelsaurem Eisenoxydul ist geblieben. Chlorbaryum trübt die heifse wässerige Auflösung desselben ein wenig, essigsaures Bleioxyd erzeugt darin einen reichlichen Niederschlag, salpetersaures Silber ist ohne Wirkung.

Durch Kochen des Apiins mit verdünnter Schwefelsäure verliert sich gleichfalls die Eigenschaft desselben, zu gelatiniren. Beim Erkalten bekommt man einen weifslichen, flockigen Niederschlag, der sich leicht auswaschen lässt und nach dem Trocknen hellbraun aussieht. Er enthält 4 At. Wasser weniger als das Apiin und ist in kochendem Wasser ungleich weniger auflöslich als dieses. Dagegen löst er sich leicht in kochendem Weingeist und scheidet sich beim Erkalten nicht wieder aus. Schwefelsaures Eisenoxydul erzeugt in der Lösung dieses Körpers einen rothbraunen Niederschlag, Chlorbaryum, essigsaures Blei und salpetersaures Silber sind ohne Wirkung. Er lässt sich nicht ohne Zersetzung schmelzen.

Braconnot hat angegeben, dass sich bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Apiin Zucker bilde, v. Planta und Wallace haben dies aber nicht bestätigt gefunden. Sie erhielten zwar eine Flüssigkeit, welche, als sie nach Hinwegnahme der Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt zum Syrup concentrirt wurde, süfs schmeckte und, mit weinsaurem Kupferoxyd-Kali gekocht, Kupferoxydul ausschied, aber sie liefs sich nicht in Gährung versetzen und verbreitete beim Erhitzen auf Platin nicht den eigenthümlichen Geruch des gebrannten Zuckers.

Kochende verdünnte Salzsäure wirkt ähnlich auf das Apiin wie die verdünnte Schwefelsäure. Der dadurch entstehende Körper hat die gleiche Zusammensetzung, aber er ist viel löslicher in kochendem Wasser. Die Auflösung desselben in Wasser oder Weingeist färbt sich mit schwefelsaurem Eisenoxydul ziegelroth und giebt einen rothbraunen Niederschlag. Essigsaures Blei erzeugt in der wässerigen Lösung geringe Trübung, salpetersaures Silber und Chlorbaryum sind ohne Wirkung.

Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure lösen das Apiin, ohne dass man zu erwärmen braucht, mit orangerother Farbe auf. Durch Zusatz von Wasser erhält man einen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen gelblich braun ist, und dessen Zusammensetzung sich von der des Apiins durch den Mindergehalt von 2 At. Wasser unterscheidet. Er theilt mit dem durch verdünnte Säuren erhaltenen Körper die gröfsere Schwerlöslichkeit in Wasser, doch ist die Eigenschaft des Apiins, zu gelatiniren, bei demselben nicht so völlig verloren gegangen. Beim Erhitzen schwärzt die concentrirte Schwefelsäure das Apiin und entwickelt schweflige Säure. Aus der klaren Lösung, welche concentrirte kochende Salzsäure mit dem Apiin anfangs bildet, schlägt sich bald ein dunkelbrauner Körper nieder.

Die Alkalien, auch Ammoniak, lösen das Apiin mit Leichtigkeit, sie verändern es aber selbst beim Kochen nicht und auf Zusatz von Säuren entsteht wieder eine Gallerte. Kalkwasser löst dasselbe nur zum Theil auf. Die Lösung gelatinirt mit Säuren.

Chlor erzeugt in der wässerigen heifsen Auflösung des Apiins alsbald einen schmutzig gelben chlorhaltigen Niederschlag, welcher nach

Digitized by Google

dem Trocknen dunkelbraun ist und beim Erhitzen Salzsäure entwickelt. Er löst sich leicht in heifsem Wasser und Weingeist. Die Lösungen reagiren neutral. Die wässerige scheidet beim Erkalten einen gelblichen Niederschlag aus, die weingeistige erst nach einiger Zeit. Beide färben sich mit schwefelsaurem Eisenoxydul blutroth. Essigsaures Bleioxyd erzeugt in der wässerigen Lösung einen starken gelben Niederschlag.

Wenn man trockenes Salzsäuregas über Apiin leitet, so färbt es sich gelb und nimmt an Gewicht zu. Die Färbung verliert sich beim Erhitzen wieder.

Salpetersäure soll nach Braconnot aus dem Apiin Pikrinsalpetersäure und Oxalsäure bilden. v. Planta und Wallace schreiben die Bildung dieser Säure fremdartigen Beimengungen zu, da sie mit reinem Apiin nichts der Art erhielten, wohl aber mit unreinem.

Wird Apiin in einem Destillationsapparate der oxydirenden Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure ausgesetzt, so geht unter heftiger Reaction Ameisensäure und Essigsäure über. Zugleich entwickelt sich Kohlensäure. *Wp.*

## Apoglucinsäure s. Glucinsäure, Bd. III, S. 630.

## Apokrensäure, syn. mit Quellsatzsäure, s. d. unter Humus, Bd. III, S. 930.

**Apophyllensäure**[1]. Wenn Narcotin bei Gegenwart einer Säure mit feingepulvertem Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss gekocht wird, so entsteht Opiansäure, welche beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt; es wird zugleich Kohlensäure entwickelt und in Auflösung bleibt eine neu gebildete organische Base, das Cotarnin. Diese wird durch Quecksilber- oder Platinchlorid als Doppelsalz gefällt. Behandelt man den feingeriebenen Niederschlag mit kochendem Wasser und leitet Schwefelwasserstoffgas zu, so fällt Schwefelquecksilber oder Schwefelplatin nieder, und in Auflösung bleibt salzsaures Cotarnin. Wird die Flüssigkeit jetzt mit Barythydrat versetzt, eingedampft und dann mit Alkohol behandelt, so löst sich Cotarnin auf. Der in Alkohol unlösliche Rückstand von kohlensaurem Baryt und Chlorbaryum zeigte Wöhler beim Erhitzen einmal einen Gehalt an organischer Substanz. Derselbe wurde deshalb mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit gekocht, worauf die vom gebildeten schwefelsauren Baryt abfiltrirte gelbe Flüssigkeit nach einigen Wochen Krystalle absetzte, welche wegen ihrer Aehnlichkeit mit denen des Apophyllits hinsichtlich der Form und Spaltbarkeit Veranlassung zu der Benennung Apophyllensäure gaben.

Die Apophyllensäure enthält Stickstoff. Je nachdem sie wasserfrei oder wasserhaltig ist, krystallisirt sie in zweierlei Gestalt. Die wasserhaltigen Krystalle bilden farblose, sehr scharfe Rhombenoctaëder, welche sich sehr der Form eines Quadratoctaëders nähern und parallel mit der Basis sehr leicht mit perlmutterglänzender Fläche spaltbar sind, ganz ähnlich dem Apophyllit. Sie verlieren beim Erhitzen mit Wasser schon weit unter 100° ihren Wassergehalt, der etwa 9 Procent beträgt. In Wasser ist die Apophyllensäure nur langsam löslich und scheidet sich

[1]) Wöhler, in Annalen der Chemie. Bd. 50, S. 24.

Digitized by Google

bloſs aus einer nicht siedend gesättigten Lösung wieder in octaëdrischen Krystallen ab. Eine im Kochen gesättigte Lösung setzt beim Erkalten prismatische Krystalle ab, welche wasserfrei sind. In Alkohol ist sie unlöslich. Sie schmeckt schwach sauer; ihre Lösung reagirt stark sauer. Beim Erhitzen schmilzt sie, verkohlt und entwickelt einen ölähnlichen Körper, der wahrscheinlich Chinolin ist. Die Apophyllensäure giebt mit den meisten Basen lösliche Salze. Das Ammoniaksalz krystallisirt leicht und ist luftbeständig. Seine Lösung giebt weder mit Blei- noch Barytsalzen Niederschläge; mit salpetersaurem Silber bilden sich nach einigen Minuten zeolithähnliche Krystalle, welche wie oxalsaures Silber lebhaft verpuffen.

Die Apophyllensäure ist wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct des Cotarninplatindoppelsalzes. Es gelang Wöhler nicht, dieselbe willkürlich wieder hervorzubringen. *Wp.*

Aporetin [1]). Formel: $C_{40}H_{18}O_{19}$. Das mit Weingeist bereitete Extract der Rhabarberwurzel hinterlässt bei der Behandlung mit Wasser einen unlöslichen Rückstand. Wird derselbe im Wasserbade getrocknet und dann in möglichst wenig Weingeist von 80 Procent gelöst, so entsteht in der Lösung durch Aether ein Niederschlag. Gehörig gewaschen und zwischen Druckpapier gepresst, ist er gelbbraun. Wieder mit Weingeist von 80 Procent behandelt, zerfällt er in einen löslichen und einen unlöslichen Theil.

Der letztere hat wegen seiner Aehnlichkeit mit einem Harze der Rhabarberwurzel und dem sogenannten Apothema oder Extractsalz den Namen Aporetin erhalten.

Das Aporetin ist sehr wenig löslich in heifsem Weingeist, in Aether, kaltem und heifsem Wasser, aber leicht löslich in Ammoniak und Alkali. Aus der letzten Lösung wird es durch Säuren in braunen Flocken gefällt. Getrocknet hat es eine schwarze, glänzende Farbe, lässt sich leicht pulvern und zersetzt sich beim Erhitzen auf Platinblech ohne zu schmelzen.

Der in Weingeist lösliche Theil des durch Aether bewirkten Niederschlags hat wegen seiner braunen Farbe den Namen Phaeoretin erhalten. Heldt [2]) betrachtet beide als aus einem hypothetisch angenommenen Oele: $C_{40}H_{28}$ abgeleitete Oxydhydrate:

$$C_{40}H_{16}O_{12} + O_2 + 4\,HO = \text{Phaeoretin.}$$
$$C_{40}H_{16}O_{12} + O_5 + 2\,HO = \text{Aporetin.}$$ *Wp.*

Aposepidin, syn. mit Leucin, s. d.

Apyrin. Eine Pflanzenbase, die Bizio [1]) in den Früchten von *cocos nucifera* und *cocos lapidea* gefunden haben will. — Er zieht die Substanz der Nüsse mit verdünnter Salzsäure aus und fällt das Apyrin aus der abgegossenen Flüssigkeit mit Ammoniak. Es ist weifs, der Stärke ähnlich, ohne Geruch, schmeckt erst nach einiger Zeit stechend und reagirt weder sauer noch alkalisch. Die merkwürdigste Eigenschaft des Apyrins ist die leichtere Löslichkeit in kaltem Wasser, als in warmem, daher trübt

---

[1]) Schlossberger u. Döpping, Annalen der Chemie. Bd. 50. S. 206.
[2]) Annalen der Chemie. Bd. 63. S. 68.
[3]) Journal de Chimie médicale. 1833. T. IX, pag. 595; auch Journal für prakt. Chemie. Bd. I, pag. 421.

Digitized by Google

sich eine kalt bereitete wässerige Lösung beim Erwärmen und lässt Apyrinhydrat fallen. Dieselbe Eigenschaft theilen die Verbindungen mit Säuren, von welchen Bizio angiebt, dass die mit Essigsäure und Weinsäure auf diese Weise in kleinen Krystallen erhalten werde. — Beim Erhitzen stöfst das Apyrin weifse, nach verbrennendem Hanf riechende Dämpfe aus und hinterlässt Kohle. — Die Existenz desselben, als eines eigenthümlichen Körpers, bedarf noch sehr der Bestätigung. *Lp.*

Arbutin ist ein in den Blättern der Bärentraube (*Arbutus Uva ursi*) neben Gerbstoff und Zucker vorkommender Bitterstoff genannt. Wird das Decoct der Blätter mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat digerirt, die abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade möglichst stark eingetrocknet, der Rückstand mit absolutem Weingeist behandelt, und die darauf bis auf $^1/_4$ eingedampfte weingeistige Lösung mit Aether vermischt, so scheidet sich das Arbutin als blendend weifses, wolliges, krystallinisches Pulver ab. Es ist ein ganz indifferenter Körper von bitterem Geschmack, in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich, übrigens nicht weiter untersucht. *H. K.*

Argensulfid s. Ammoniumsulfocyanür S. 164.

Aristolochin wurde von Chevalier[1]) in der Wurzel von *Aristolochia serpentaria* gefunden und für den wirksamen Bestandtheil derselben gehalten. — Zur Darstellung des Aristolochins fällt man einen wässerigen Auszug der Wurzel mit essigsaurem Bleioxyd und zieht aus dem gewaschenen und getrockneten Niederschlage dasselbe mit Alkohol aus; man verdunstet die Lösung, behandelt den Rückstand mit Wasser, welches eine harzige Materie zurücklässt und verdampft wiederum. — Das so erhaltene Aristolochin ist in Wasser und Alkohol mit goldgelber Farbe löslich und besitzt einen bittern, den Schlund reizenden Geschmack. Von Alkalien wird seine Lösung gebräunt; sie wird gefällt durch basisch, nicht durch neutrales essigsaures Bleioxyd, oxalsaures Ammoniak, salpetersaures Silberoxyd, salpetersaures Kupferoxyd, Quecksilberchlorid und Eisenvitriol. *Lp.*

* Arrowroot. (Vergl. Bd. I, S. 493.) Unter diesem Namen kommen auch wohl noch andere Stärkemehlsorten über See zu uns, als die von *Maranta arundinacea* und *M. Indica*. Auf den Südseeinseln wird ein Arrowroot aus den Wurzeln von *Tacoa pinnatifida* auf ähnliche Weise bereitet wie bei uns das Kartoffelstärkemehl.

Nicht selten ist das Arrowroot mit Kartoffelstärkemehl und Weizenstärke verfälscht. Nach Mayet giebt das Verhalten dieser Stärkemehlarten zu Kalikalk ein Mittel zur Prüfung. 1 Thl. Kalikalk wird in 3 Thln. Wasser aufgelöst und von dieser Lösung mischt man 5 Thle. mit 6 Thln. Wasser. 1 Thl. Stärke wird mit 22 Thln. von dieser Mischung angerührt.

Kartoffelstärke giebt eine dicke Gallerte, welche opalisirend durchsichtig ist und nach einer halben Minute fest wird.

Weizenstärke giebt ein Gemisch, das nicht fest wird, opak und milchig bleibt, aber keine Stärke absetzt.

Arrowroot giebt ein ganz flüssiges Gemisch, woraus sich leicht Stärke absetzt und wobei die überstehende Flüssigkeit klar bleibt.

---

[1]) Journal de Pharmacie, 1820. T. VI, pag. 565.

Digitized by Google

Weizenstärke wird demnach im Arrowroot daran erkannt, dass die Mischung mit Kalikalk über dem Absatz opak und milchig ist, ohne zu gestehen. So lässt sich noch $^1/_{10}$ Zusatz entdecken.

Kartoffelstärke im Arrowroot bewirkt, dass die Mischung zur Gallerte gesteht, auch wenn davon nur $^1/_{10}$ beigemengt ist. *Wp.*

* **Arsen.** Näpfchenkobold. Aequivalentgewicht = 937,5 (Pelouze[1]). Berzelius nimmt das Atom halb so grofs an, als das Aequivalent, es würde hiernach das Atomgewicht = 468,75 seyn. Es krystallisirt in Rhomboëdern, die dem drei- und achtgliedrigen Systeme angehören, ist isomorph mit den Krystallen des Tellur und Antimon (Mitscherlich). G. Rose[2]) hat gefunden, dass Osmium, Iridium, Arsen, Tellur, Antimon, Wismuth, sämmtlich in Rhomboëdern krystallisiren, deren Endkantenwinkel zwischen 84° 52′ und 87° 40′ betragen. Sein Dampf ist farblos und besitzt ein specif. Gewicht von 10,37. Das specif. Gewicht des Metalls im reinen Zustande, wie es sich aus dem Dampfe absetzt, ist gleich 5,7. Wenn man es rasch in einer damit angefüllten Porcellanretorte zum Glühen erhitzt, so schmilzt es zwar nicht, aber man findet es dann weit glänzender auf dem Bruch und das specif. Gewicht erhöht sich bis auf 5,96 (Guiourt). Nach Berzelius erhält man es in zwei Modificationen; die eine entsteht, wenn man Arsen in dem Strom eines unwirksamen Gases erhitzt und an kalten Gefäfswänden verdichtet, wo es sich dunkelgrau, krystallisirt abscheidet. In diesem Zustande oxydirt es sich leicht, besonders bei + 40°, an der Luft und zerfällt dabei in schwarzes Suboxyd. Erhitzt man aber Arsen in einem Gefäfse für sich rasch und stark und erhält die Stelle, wo es sich verdichtet, nahe auf der Temperatur, bei welcher es sich verflüchtigt, so bildet es eine weifse, stark metallglänzende Masse von etwas höherem specif. Gewicht, die selbst im feinsten Pulver, sogar bei 70° — 80°, manchmal noch über 100°, an der Luft unveränderlich ist.

Früher hielt man die Verbreitung des Arsens für ziemlich beschränkt, obwohl es nicht selten, namentlich als Arsenkies, gefunden wurde. Später zeigte es sich, dass die wenigsten Schwefelsorten ganz frei davon sind, dann, dass bei weitem die meisten Schwefelkiese gar nicht unbeträchtliche Mengen davon enthalten, woher es kam, dass, sobald man anfing, die Schwefelsäure an vielen Orten durch Verbrennung von Schwefelkiesen zu bereiten, Arsen nicht allein in dieser, sondern auch in einer Menge pharmaceutischer Präparate gefunden wurde. Deschamps fand es in sonst reiner Essigsäure, Chevalier in verschiedenen Proben Speiseessig, die zur Verstärkung des Weinessigs mit gereinigter Holzessigsäure versetzt worden waren. Wöhler[3]) fand in Phosphor $^1/_2$ Procent Arsen, was offenbar auch aus der Schwefelsäure herrühren musste. Die Nachtheile dieser Verunreinigung der Schwefelsäure haben veranlasst, dass sie jetzt gewöhnlich davon befreit in den Handel gebracht wird. Auch Salzsäure ist sehr häufig stark arsenhaltig, von der rohen Schwefelsäure herrührend. Später machte Walchner[4]) darauf aufmerksam, dass sehr viele Gusseisensorten geringe Mengen Kupfer und Arsen enthalten; er fand diese

---

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 56. S. 205.
[2]) M. Bericht d. Akademie d. Wissensch. zu Berlin. 1849. S. 137.
[3]) Annalen der Chemie. Bd. 52, S. 141.
[4]) Annalen der Chemie. Bd. 61, S. 205.

Digitized by Google

Metalle in den natürlichen Eisensteinen, dem Spatheisenstein, denen der Oolithischen wie der Juraformation, in dem Bohnenerz, Sumpferz, Raseneisenstein, dann in den ocherartigen Absätzen vieler Quellen, in thonigem Ackerboden, vielen Thon- und Mergelarten, auch in mehren Meteoreisensorten u. s. w. Seither hat man namentlich bei Untersuchung der Mineralquellen grofse Aufmerksamkeit auf dieses Metall verwendet und es in der Mehrzahl der ocherartigen Absätze aus stark eisenhaltigen Wässern, aber auch hier und da in weniger eisenhaltigen Mineralwässern selbst gefunden. Will[1]) hat die Absätze der Quellen zu Ripoldsau im Schwarzwald, zu Soden, Homburg, Wiesbaden, Walchner[2]) die von Teinach, Rothenfels, Cannstadt, Wiesbaden, Schwalbach, Ems, Pyrmont, Lamscheid, Andernach, Tripier[3]) zweier Quellen in Algier, Ludwig[4]) von Dryburg und Liebenstein, Buchner[5]) die der Kissinger Quellen, Pander und Rakoczy, Bley[6]) von Alexisbad am Harz, Fischer[7]) die des Wildunger Wassers untersucht und haben in all den genannten Arsen, meist neben Kupfer, Zinn, bisweilen Antimon gefunden. Eben so ist in dem Wasser von Vichy[8]), Plombière, Hautrive und vielen anderen, so wie in noch mehreren ocherartigen Absätzen von französischen Chemikern der Arsengehalt und somit auch die allgemeine Verbreitung dieses Vorkommens nachgewiesen worden. Auch in mehren Steinkohlenaschen[9]) hat man es gefunden. Die Angabe von Orfila[10]), dass es sich in den Knochen und Muskeln gesunder Menschen und Thiere finde, ist von vielen französischen Chemikern widerlegt worden.

Das Arsen und alle löslichen Verbindungen desselben, so wie diejenigen, welche durch den Einfluss der Säfte löslich gemacht werden, äufsern sämmtlich heftige giftige Wirkungen auf den Organismus sowohl der Pflanzen wie der Thiere. (Siehe das Nähere unter dem Art. Arsenige Säure, so wie unter Arsen, Entdeckung, Bd. I, S. 497 und Suppl.

Das Arsen, an der Luft erhitzt, entzündet sich und fährt fort, mit bläulichem Lichte zu brennen; bringt man es brennend in Sauerstoffgas, so verbrennt es rasch mit glänzend weifsem Licht (Böttger) unter Entwickelung eines starken knoblauchartigen Geruches, den weder das Metall noch die arsenige Säure an und für sich besitzen, sondern der nur im Entstehungsmoment der letzteren sich entwickelt. — Andrews[11]) hat die Menge der Wärme bestimmt, welche sich bei dem Verbrennen von Arsen in Chlorgas entwickelt und gefunden, dass

1 Litre Chlor mit Arsen 2282 Wärmeeinheiten
1 Grm. Chlor mit Arsen 700 „
1 „ Arsen mit Chlor 994 „

entwickeln; unter Wärmeeinheit ist hier zu verstehen die Wärmemenge, welche 1 Grm. Wasser bedarf, um 1° C. erwärmt zu werden. *V.*

* **Arsen, Bestimmung desselben.** Die quantitative Bestimmung des Arsens hat wesentliche Verbesserungen erfahren, eben so wie seine Trennung von den meisten übrigen Metallen, welche jetzt mit grofser Schärfe vorgenommen werden kann. Besonders H. Rose ver-

---

[1]) Annalen der Chemie. Bd. 61, S. 192. [2]) Ebendaselbst S. 206. [3]) Journ. de Chim. med. 1840. T. VI, pag. 278. [4]) Polytechn. Centralbl. 1847. S. 719. [5]) Ebendaselbst. [6]) Ebendaselbst 1848. S. 80. [7]) Ebendaselbst S. 96. [8]) Ebendaselbst S. 510. [9]) Ebendaselbst 1847 S. 271. [10]) Journal de Chim. med. T. XV, pag. 462 u. 632. [11]) Pharm. Centralbl. 1848. S. 471.

Digitized by Google

dankt man eine Anzahl neuer Methoden und wesentlicher Verbesserungen von vielen bereits bekannten.

Die Oxydation des Schwefelarsens, um die Quantität des darin enthaltenen Schwefels als Schwefelsäure zu bestimmen, wird am zweckmäfsigsten durch chlorsaures Kali und Salzsäure bewirkt, bei der Anwendung von Königswasser giebt die in gröfserer Menge vorhandene Salpetersäure leicht Veranlassung zu falschen Gewichtsbestimmungen des schwefelsauren Baryts. Man muss die Operation in hinreichend grofsen Gefäfsen vornehmen, weil die Einwirkung schon in der Kälte mit Heftigkeit beginnt. Der sich abscheidende Schwefel soll nicht vollständig oxydirt, sondern nur so lange mit der Flüssigkeit digerirt werden, bis er sich fest zusammengeballt und jede Spur von röthlicher Färbung, also von Schwefelarsengehalt verloren hat. Wollte man ihn vollständig oxydiren, so würde man die Operation allzu lang fortsetzen müssen, wobei die Verflüchtigung von Arsenchlorid zu fürchten steht. Er wird auf einem gewogenen Filtrum gesammelt, vorsichtig getrocknet und gewogen.

Statt auf diese Weise indirect die Menge des Arsen im Schwefelarsen zu bestimmen, kann man es auch direct nach der Oxydation als arsensaure Ammoniak-Magnesia fällen. Nach Levol[1]), welcher diese Methode zuerst angegeben hat, wird die Arsensäure dadurch vollständiger und sicherer als durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Man setzt einer schwefelsauren Magnesialösung so viel Salmiak zu, dass Ammoniak keine Fällung mehr verursacht, übersättigt die arsenhaltige Lösung, welche dadurch gefällt werden soll, mit Ammoniak, lässt 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen (starkes Erwärmen ist nachtheilig) und wäscht den Niederschlag mit Ammoniak-haltendem Wasser aus. Levol hat denselben geglüht und als arsensaure Magnesia $2\,MgO.AsO_5$ berechnet. Aber das Ammoniak reducirt beim Glühen einen Theil der Arsensäure, so dass man stets einen Verlust von mindestens 4 — 6 Procent, häufig bei raschem Erhitzen sogar von 12 Procent erleidet. Man muss daher den Niederschlag entweder neben Schwefelsäure unter der Luftpumpe trocknen, wobei er kein Krystallwasser verliert, und nach der Formel $(2\,MgO, NH_4O).AsO_5 + 12$ aq. berechnen oder einer Temperatur von 100° aussetzen, wobei 11 Aeq. Wasser fortgehen und die Verbindung $(2\,MgO, NH_4O).AsO_5 +$ aq. zurückbleibt (H. Rose[2]). Ist ein Theil des Arsens als arsenige Säure zugegen, so wird diese nicht gefällt, wenn eine recht grofse Menge von Chlorammonium zugesetzt wurde, und kann in der abfiltrirten Flüssigkeit alsdann auf eine der gewöhnlichen Weisen bestimmt werden.

Sehr genaue Resultete erhält man durch Anwendung von Goldchlorid-Natrium, sobald es sich nur darum handelt, die arsenige Säure zu bestimmen, gleichviel ob in der Lösung Arsensäure vorhanden ist oder nicht. Die Gegenwart und ein Ueberschuss von Salzsäure ist dabei ohne Nachtheil, nur von Salpetersäure darf keine Spur vorhanden sein. Man lässt die zu prüfende, mit der Goldsolution versetzte Flüssigkeit mehre Tage lang in neuen, ganz glatten Gläsern stehen. (In gebrauchten Glasgefäfsen mit rauher Wandfläche würde sich das Gold so fest ansetzen, dass es schwer heraus genommen werden könnte.) Nur sehr verdünnte Lösungen mag man sehr gelinde erwärmen, man muss sie beson-

---

[1]) Annales de Chimie et de Phys. [3] T. XVII, pag. 501.

[2]) Journal für prakt. Chemie, Bd. 49, S. 166 u. Bericht der Berliner Akademie.

Digitized by Google

ders lange, recht geschützt vor Staub stehen lassen; denn je verdünnter die Lösung, desto langsamer findet die Bildung der Arsensäure durch die Goldreduction statt. Ist aufser der arsenigen Säure Arsensäure vorhanden, so leitet man schweflige Säure in die filtrirte Flüssigkeit, wodurch alles Gold gefällt und die Arsensäure zu arseniger reducirt wird, fällt dann durch Schwefelwasserstoff alles Arsen und zieht von der erhaltenen Menge die durch Gold als arsenige Säure bestimmte ab.

Da bekanntlich die Fällung der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff viel langsamer als die der arsenigen Säure und nur schwierig ganz vollkommen stattfindet, so schlug Wöhler vor, dieselbe durch Zusatz von schwefliger Säure (oder eines schwefligsauren Alkalis und Salzsäure im Ueberschuss) zu reduciren und hernach durch Erwärmen die überschüssige schweflige Säure zu entfernen. Aber Wöhler selbst spricht jetzt gegen dieses Verfahren als wenig förderlich, auch wenn die Flüssigkeit von Salpetersäure frei ist, da die schweflige Säure nicht rasch desoxydirend wirkt und die Schwefelwasserstoffwirkung sehr beschleunigt werden kann, wenn man die Flüssigkeit während des Durchleitens auf ohngefähr 70° C. erhält.

Da Chlorarsen mit Wsserdämpfen nicht unflüchtig ist, so darf man nie versuchen, verdünnte Lösungen durch Abdampfen zu concentriren (H. Rose).

Die Berthier'sche Bestimmungsmethode hat v. Kobell abgeändert, indem er vorschlägt, statt durch Ammoniak durch kohlensaure Baryterde in der Kälte alles Eisenoxyd nebst der Arsensäure zu fällen. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und die Baryterde als schwefelsaure gefällt, als kohlensaure berechnet von dem Gewicht des Niederschlages abgezogen. Sind in der arsenhaltigen Flüssigkeit nur Metalloxyde vorhanden, die durch kohlensauren Baryt in der Kälte nicht gefällt werden, so mag diese Methode einfach seyn, so genau wie die Bestimmung durch Magnesia ist sie in keinem Falle. v. Kobell[1]) hat auch die von Reinsch vorgeschlagene Fuchs'sche Kupferprobe, wonach man die arsensäurehaltige Lösung mit einem Stück gewogenen Kupfers kocht, dies abspült, wieder wiegt und aus dem Kupferverlust die Menge des als Arsensäure vorhandenen Arsens berechnet, dahin abgeändert, dass er die Menge Kupfer bestimmt, welche aufgelöst wird. Er oxydirt das durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelarsen mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali, verdampft zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Schwefelsäure, um alle Salpetersäure zu verjagen, sättigt mit Kali, setzt einen starken Ueberschuss von Salzsäure hinzu und kocht $^3/_4$ Stunden lang mit überschüssig zugesetzten dünnen Kupferblättchen, trennt dann die Flüssigkeit von dem Metalle, wäscht diese mit Kochsalzlösung ab, oxydirt die eingeengten Flüssigkeiten durch chlorsaures Kali und kocht sie nochmals mit einer gewogenen Menge Kupferblech. Statt des letzten Kochens mit Kupfer kann man auch die von Levol empfohlene Methode anwenden, die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigen und in luftdicht geschlossenen Gefäfsen in der Kälte bis zu völliger Entfernung digeriren. Diese Bestimmungsweisen können sehr scharfe Resultate nicht geben und sind nicht einmal sehr einfach.

Zuletzt hat v. Kobell[2]) noch vorgeschlagen, die schweflige Säure

---

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 64. S. 410.
[2]) Journal für prakt. Chemie. Bd. 46. S. 491.

Digitized by Google

zur Bestimmung des Arsens zu benutzen. Man oxydirt das Arsen zu Arsensäure, leitet einen Strom von gewaschenem schwefligsauren Gas 1 Stunde lang durch die in einer Flasche gegen den Luftzutritt geschützte Lösung, kocht diese dann sogleich einige Zeit, um die überschüssige schweflige Säure zu verjagen, fällt die durch Desoxydation der Arsensäure zu arseniger Säure gebildete Schwefelsäure durch Chlorbaryum und berechnet aus der Menge des schwefelsauren Baryts die Menge der desoxydirten Arsensäure, von der jedes Aequivalent 2 Aeq. schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt. Hat man das Arsen im Schwefelarsen zu bestimmen, so fällt man die bei der Oxydation gebildete Schwefelsäure zuerst durch Chlorbaryum, filtrirt, leitet dann schweflige Säure ein und verfährt wie vorher beschrieben.

Werther[1]) hat vorgeschlagen, die arsensaure Lösung mit überschüssigem Kalihydrat zu versetzen, zu kochen, mit Essigsäure zu übersättigen und dann essigsaures Uranoxyd zuzusetzen. Es fällt arsensaures Uranoxyd $(2\,U_2O_3, HO).AsO_5 + 8$ aq. nieder, welches mit Chlorammoniumlösung und zuletzt mit Wasser, dem man etwa $^1/_8$ Alkohol zugesetzt hat, ausgewaschen werden muss, weil es sonst mit dem Waschwasser durch das Filtrum geht. Der Niederschlag wird vom Filter getrennt, schwach geglüht und als $2\,U_2O_3.AsO_5$ in Rechnung gebracht. Auch diese Methode zeigt keinen Vortheil vor der leichteren Bestimmung durch Ammoniak-Magnesia.

### Trennung der arsenigen Säure und der Arsensäure von anderen Oxyden.

Von den Alkalien kann man das Arsen sehr leicht trennen, wobei freilich das Arsen nur durch den Verlust bestimmt wird, wenn man die zerriebene und erhitzte Verbindung in einem kleinen Porcellantiegel wiegt, mit ihrem 5fachen Gewichte an reinem gepulverten Chlorammonium mengt und, mit einem concaven Platindeckel bedeckt, auf den man etwas Chlorammonium gelegt hat, glüht. Man wägt den Rückstand, setzt nochmals etwas Chlorammonium zu und glüht zum zweiten Male, wodurch jedoch meistens das Gewicht nicht mehr abnimmt. Der Rückstand enthält dann nur noch die reinen Chlormetalle (H. Rose).

Von dem Bleioxyd, der Baryt-, Strontian- und Kalkerde kann man die Arsensäure leicht abscheiden, wenn man sie im gepulverten Zustande mit Schwefelsäure digerirt und dann den Rückstand mit Weingeist übergiefst und auswäscht. Ist blofs Baryterde vorhanden, so verdünnt und süfst man nur mit Wasser aus. Die arsenigsauren Salze dieser Basen müssen vorher durch Uebergiefsen mit starker Salpetersäure und Abdampfen derselben im Wasserbade in Arsensäure verwandelt werden. Soll die Arsensäure noch überdies direct bestimmt werden, so verdünnt man die alkoholische Lösung mit sehr viel Wasser und fällt sie durch Ammoniak-Magnesia.

Von den Oxyden der Metalle, deren saure Lösungen nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, lässt sich das Arsen leicht durch fortgesetztes Einleiten dieses Gases in die stark angesäuerte Flüssigkeit trennen, welche nachher bei gelinder Wärme so lange stehen bleiben muss, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht. Die Flüssigkeit darf jedoch auch nicht zu stark sauer seyn, weil sonst, nachdem das überschüssige

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 68. S. 314.

Digitized by Google

Schwefelwasserstoffgas entwichen ist, leicht wieder etwas von demSchwefelarsen zersetzt und gelöst wird.

Wöhler empfiehlt, bei dieser Trennung die Arsensäure zuvor durch schweflige Säure zu arseniger zu reduciren, weil z. B. Zinkoxyd mit der Arsensäure sehr leicht durch Schwefelwasserstoff als gelbes Pulver gefällt wird.

Von allen Oxyden, deren Lösungen durch Alkalien nicht gefällt werden, wenn sie eine grofse Menge von Weinsteinsäure enthalten, kann die Arsensäure sehr scharf getrennt werden, wenn man die Lösungen mit hinreichender Weinsäure versetzt, mit Ammoniak übersättigt und Ammoniak-Magnesialösung hinzufügt. Allzuviel Weinsäure muss vermieden werden. Namentlich für die Trennung von der Thonerde ist diese Methode zu empfehlen.

Die gröfste Schwierigkeit bietet die Trennung des Arsens vom Zinn und vom Antimon. Nach H. Rose ist die beste Methode folgende: Wenn man eine Legirung von Zinn und Antimon auf Arsen zu prüfen hat, so zerkleinert man dieselbe so viel als möglich, mengt sie mit ihrem 5fachen Gewichte eines Gemisches aus gleichen Theilen kohlensaurem Kali und trockenem kohlensauren Natron und eben so viel Schwefel innig zusammen und schmilzt bei einer nicht zu hohen Temperatur über der Spirituslampe. Die geschmolzene Masse löst sich vollständig in Wasser; mitunter bleibt ein kleiner Rückstand von Schwefeleisen, der sich leicht abfiltriren und auswaschen lässt. Die Flüssigkeit, mit viel Wasser verdünnt, setzt beim Uebersättigen mit Salzsäure Schwefelzinn und Schwefelarsen als braunes Pulver ab, welches man so lange darin lässt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff beinahe verschwunden ist, dann auf einem gewogenen Filtrum sammelt, aussüfst und bei 100° völlig trocknet. Ein Theil davon wird in eine rechtwinkelig gebogene Kugelröhre gebracht, darin gewogen und Schwefelwasserstoff, während man erwärmt, darüber geleitet; der abwärts gebogene Schenkel der Röhre taucht in einen Ammoniak haltenden Kolben. Schwefelarsen sublimirt ab und Schwefelzinn bleibt in der Kugel der Röhre. Man treibt das Sublimat so weit als möglich vorwärts, schneidet die Röhre ab, wirft sie in erwärmte, verdünnte Kalilauge, welche das Sublimat leicht löst, vereinigt diese Flüssigkeit mit dem vorgelegten Ammoniak, übersättigt mit Salzsäure, und setzt nach und nach unter Erwärmen chlorsaures Kali hinzu, wodurch sich alles Arsen oxydirt, der meiste Schwefel aber ungelöst bleibt; die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Ammoniak-Magnesia gefällt. Das Schwefelzinn wird in einem Platintiegel mit Salpetersäure befeuchtet und geröstet, bis es in Zinnoxyd verwandelt ist. Hat man beide Metalle im oxydirten Zustande, oder oxydirt man dieselben durch vorsichtiges Erwärmen mit Salpetersäure und trocknet die Masse ein, so kann man die Schmelzung mit Schwefelnatrium umgehen und die Oxyde eben so mit Schwefelwasserstoff in der Kugelröhre behandeln, wie oben für das Gemenge der Schwefelmetalle beschrieben wurde. Will man das Arsen nicht direct, sondern durch den Verlust bestimmen, so darf man nur den bei 100° getrockneten Niederschlag stark glühen, das zurück bleibende schwarze Schwefelzinn, mit Salpetersäure befeuchtet rösten, bis es zu weifsem Oxyd geworden, dann, mit etwas kohlensaurem Ammoniak befeuchtet, nochmals glühen und wägen.

Die von Levol[1]) angegebene Trennungsmethode ist aufserordent-

[1]) Annales de Chimie et de Phys. 3 sér. T. XVI. pag. 493. u. Berzelius Jahresbericht 27, S. 220.

Digitized by Google

lich umständlich und verdient deshalb vor den beschriebenen keinen Vorzug. Er hat aufserdem die bekannte Thatsache, dass Zinn, dessen Arsengehalt 5 Procent nicht übersteigt, wenn man es mit Salpetersäure oxydirt, eine arsenfreie Flüssigkeit liefert, dass also das arsensaure Zinnoxyd bei Ueberschuss von Zinnoxyd in Salpetersäure unlöslich ist, dazu benutzt, um das Arsen aus Flüssigkeiten zu fällen. Man versetzt dünne Zinnblättchen mit nicht zu concentrirter Salpetersäure, fügt die arsenige Säure haltende Lösung hinzu und kocht einige Minuten. Alles Arsen fällt, an Zinnoxyd gebunden, nieder und kann nach obiger Verfahrungsweise bestimmt werden.

Noch schwieriger ist die scharfe Trennung des Antimons von dem Arsen. Wenn sie allein mit einander im metallischen Zustande verbunden vorhanden sind, so kann man das Arsen durch blofses Erhitzen in einem unwirksamen Gasstrome abdestilliren. Am besten wendet man dazu Kohlensäure an, welche man über das in einer Kugelröhre liegende Metall leitet. Sobald alle Luft verdrängt ist, beginnt man zu erhitzen, hütet sich jedoch, eine höhere Temperatur zu geben, als für die Verflüchtigung des Arsens nöthig ist, weil bei Weifsglühhitze das Antimon selbst nicht absolut feuerbeständig ist. Wenn man arsenhaltiges Antimon mit dem dreifachen Gewichte eines Gemenges aus gleichen Theilen von salpetersaurem und kohlensaurem Natron verpufft und die Masse mit kaltem Wasser behandelt, so löst sich das arsensaure Natron darin auf, während das antimonsaure ($NaO.SbO_5$), wasserfrei, ungelöst bleibt (C. Meyer[1]). Hat man beide Metalle an Schwefel gebunden, wie dies häufig der Fall ist, wenn die gemischten Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt worden sind, so bringt man sie am besten in eine Kugelröhre und leitet unter Erhitzen Wasserstoffgas darüber. Das Arsen sublimirt zum Theil als Schwefelarsen, zum Theil als Metall, und das Antimon bleibt im metallischen Zustande zurück. In einem zweiten Theile muss der Schwefelgehalt genau als schwefelsaurer Baryt bestimmt werden, wodurch sich dann der Arsengehalt aus dem Verlust ergiebt.

Die genauesten Resultate erhält man durch folgendes Verfahren: Die vollständig oxydirte Lösung beider Metalle versetzt man mit Weinsäure, viel Chlorammonium und zuletzt mit einem Ueberschuss von Ammoniak. Sollte dabei ein Niederschlag entstehen, so rührt dies von einem Mangel an Weinsäure oder Chlorammonium her. Man giefst dann die Flüssigkeit ab und sucht die Lösung durch Weinsäure zu erreichen, setzt dieser nochmals Chlorammonium zu, vereinigt die Flüssigkeiten, welche alkalisch seyn müssen und fällt die Arsensäure als arsensaure Ammoniak-Magnesia. Nach dem Ansäuern der abfiltrirten Flüssigkeit kann man durch Schwefelwasserstoff das Antimon daraus fällen (H. Rose). Das von Ullgren[2]) beschriebene ähnliche Verfahren scheint nicht ganz so genau zu seyn.

Hat man Zinn und Antimon, beide zugleich, von Arsen zu trennen, so müssen die Metalle, wenn sie nicht schon im oxydirten Zustande sich befinden, durch sehr starke Salpetersäure oxydirt und die Lösung im Wasserbade zur Trockne gebracht werden. Der Rückstand wird in einem Silbertiegel mit seinem achtfachen Gewicht Natronhydrat geschmolzen, in Wasser aufgeweicht und mit $^1/_3$ des Volums an Alkohol von 0,83 specif. Gewicht versetzt. Es bleibt alsdann unlösliches antimonsaures Natron

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 66, S. 236.
[2]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 69, S. 364.



Digitized by Google

zurück[1]), welches abfiltrirt und mit Wasser, dem man einige Tropfen kohlensaure Natronlösung und — zuerst $^1/_3$, allmälig steigend zuletzt sein dreifaches Volumen — Alkohol zufügt, ausgewaschen, dann in mit Weinsäure versetzter Salzsäure gelöst und als Schwefelantimon bestimmt wird (H. Rose).

Die alkoholische Lösung übersättigt man mit Salzsäure, wodurch ein voluminöser Niederschlag, aus arsensaurem Zinnoxyd bestehend, gebildet wird, leitet in die trübe Flüssigkeit Schwefelwasserstoff und trennt die Schwefelverbindungen durch Schwefelwasserstoffgas, worauf das Zinn als Oxyd, das Arsen als arsensaure Ammoniak-Magnesia gewogen werden kann, wie eben näher beschrieben wurde.

Quantitativ liefert die Methode des Schmelzens eines oxydirten Gemisches von Zinn, Antimon und Arsen mit Cyankalium und kohlensaurem Natron in einem Strome von Kohlensäure (s. den folgenden Art.), welche von Fresenius[2]) angegeben worden ist, keine ganz scharfen Resultate. *V.*

*Arsen, Entdeckung desselben. Bei der Wichtigkeit des Gegenstandes ist es nicht zu verwundern, dass der Vorschläge zu diesem Zweck fast unzählige geworden sind. Namentlich der berühmte Process über die Vergiftung des Lafarge, der durch Orfila's ungenügende Behandlung der Untersuchung so aufserordentlich complicirt wurde, hat seit einigen Jahren eine Masse von Arbeiten hervorgerufen, die fast alle zu brauchbaren, mehr oder minder von einander verschiedenen Verfahrungsweisen geführt haben. Die genauesten und zweckmäfsigsten sollen hier nachgetragen werden, ohne deshalb eine Vollständigkeit anzustreben, die über den gestatteten Raum hinausführen würde[3]).

Die beste Methode, das Arsen nachzuweisen, wenn man es nicht mehr in Substanz gefunden hat, ist wohl die, dass man zu der ganzen Menge der organischen Substanz, den Contentis des Magens, dem Ausgebrochenen, dem fein zerschnittnen Magen und dem Darmkanal so viel Salzsäure setzt, als etwa feste Substanz in dem Brei enthalten seyn mag. Findet man hier kein Arsen, so ist wo möglich namentlich die Leber und das Blut zu untersuchen. Die Salzsäure haltende Mischung wird gelinde erwärmt und theelöffelweise nach und nach chlorsaures Kali zugesetzt, bis die Masse hellgelb und dünnflüssig geworden ist. Man fährt fort zu erwärmen, aber nicht bis zum Kochen, weil dadurch Chlorarsen verflüchtigt werden könnte. Man lässt erkalten, seiht durch ein reines leinenes Tuch, wäscht den Rückstand gut mit Wasser, filtrirt die Flüssigkeit durch Papier und verdampft diese im Wasserbade bis auf ein geringes Volumen.

Man könnte diese Flüssigkeit direct in den Marsh'schen Apparat bringen. Da aber Theile der vorhandenen organischen Stoffe mit dem Wasserstoff- und Arsenwasserstoffgase leicht entweichen und dann bei dem Durchgang der Gase durch den glühenden Theil der Röhre auch Kohle

---

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 66, S. 236.

[2]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 49. S. 287 ff.

[3]) Als neueste und beste Abhandlungen über diesen Gegenstand sind hervorzuheben: der besondere Abdruck aus Siebold's Lehrbuch der gerichtlichen Medicin, das forensisch-chemische Verfahren bei einer Arsenvergiftung von Wöhler und Siebold, Berlin 1847, bei Enslin; ferner: Lehrbuch der Chemie von Otto, zweite Auflage, Bd. II. 2. S. 1036, Braunschweig bei Vieweg, welches eine reiche und sehr vollständige kritische Zusammenstellung aller wesentlichen Vorschläge bis zum Jahre 1849 giebt.

Digitized by Google

abgeschieden wird, die zu einem Zweifel über das erhaltene Resultat Veranlassung geben kann, so ist es am besten, in die auf etwa 60° — 70° erwärmte Flüssigkeit mehre Stunden lang Schwefelwasserstoffgas einzuleiten, bis sie stark darnach riecht, und sie dann stehen zu lassen, bis der Geruch zum gröfsten Theil verschwunden ist. Man giefst darauf die gröfste Masse der Flüssigkeit vorsichtig von dem Niederschlage ab, und filtrirt den Rest durch feines, von Smalte freies Papier. Die Flüssigkeit wird nicht weggegossen, sondern noch einmal mit Schwefelwasserstoff behandelt, um zu sehen, ob nicht noch etwas Schwefelarsen gefällt wird. Der Niederschlag enthält aufser allem Schwefelarsen die übrigen Schwefelmetalle, welche aus einer sauern Flüssigkeit fällbar sind und etwa zugegen waren, aufserdem aber beträchtliche Mengen organischer Substanz. Wenn sehr viel Fett in den untersuchten Fleischtheilen vorhanden war, so erhält man oft einen dem Schwefelarsen nicht ganz unähnlichen Niederschlag, selbst wenn gar kein Arsen vorhanden ist. Um davon das Schwefelarsen, wenn solches vorhanden ist, zu trennen, behandelt man den Niederschlag noch auf dem Filter mit Ammoniak, wodurch es leicht gelöst wird; die erhaltene Auflösung wird im Wasserbade zur Trockne verdampft, mit Salzsäure übergossen, nach und nach mit kleinen Portionen chlorsauren Kalis versetzt und etwas erwärmt. Diese Flüssigkeit kann nun mit gröfster Sicherheit in dem Marsh'schen Apparate geprüft werden. Auch kann man das gereinigte Schwefelantimon mit starker Salpetersäure oxydiren, die Säure durch Natronhydrat übersättigen, mit noch etwas salpetersaurem Natron versetzt erhitzen, und schmelzen. Uebergiefst man diesen Rückstand mit Wasser, so wird sich alles Arsen als arsensaures Natron auflösen, falls antimonsaures zugegen ist, bleibt dies ungelöst. Die filtrirte Lösung wird mit Schwefelsäure versetzt, um alle Kohlensäure, Salpetersäure und salpetrige Säure zu verjagen, und abgedampft, falls man sie nicht im Marsh'schen Apparate prüfen will, wo sie direct angewandt werden kann, wenn alle Salpetersäure ausgetrieben worden ist. Sehr gut lässt sich bei dem so behandelten Niederschlag die in dem Art. Arsen, Bestimmung, näher beschriebene Methode der Fällung der Arsensäure aus einer Weinsäure enthaltenden Flüssigkeit durch Ammoniak-Magnesia ausführen, der aufgefundene Arsengehalt quantitativ ermitteln und dann in dem Marsh'schen Apparat die Reduction vornehmen. Wir möchten diesen Gang der Untersuchung ganz vorzüglich empfehlen.

Man hat noch mancherlei andere Methoden vorgeschlagen, um die Masse der organischen Substanz zu zerstören. Wöhler z. B. empfiehlt in Fällen, wo man sehr alte Leichen vielleicht ganz der Behandlung unterwerfen muss, die Masse mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht in einer geräumigen Porcellanschale zu erwärmen, bis alles in einen gleichartigen Brei verwandelt ist, darauf mit concentrirter Kalilauge zu übersättigen und das Gemenge so weit als möglich einzutrocknen. Man muss hierbei darauf Acht haben, die nöthige Menge von salpetersaurem Natron anzuwenden, um gerade alle Kohle zu oxydiren, ohne viel überschüssiges salpetersaures Salz zu behalten, wenn man das Gemenge in einem glühenden Tiegel verpufft. Deshalb ist es zweckmäfsig, erst mit kleinen Proben der Masse den Versuch anzustellen, wie viel salpetersaures Natron noch zugesetzt werden muss, darnach die Zumischung dieses Salzes für die ganze Masse zu regeln und sie dann löffelweise in einen neuen, glühend gemachten hessischen Tiegel nach und nach einzutragen und zu verpuffen.



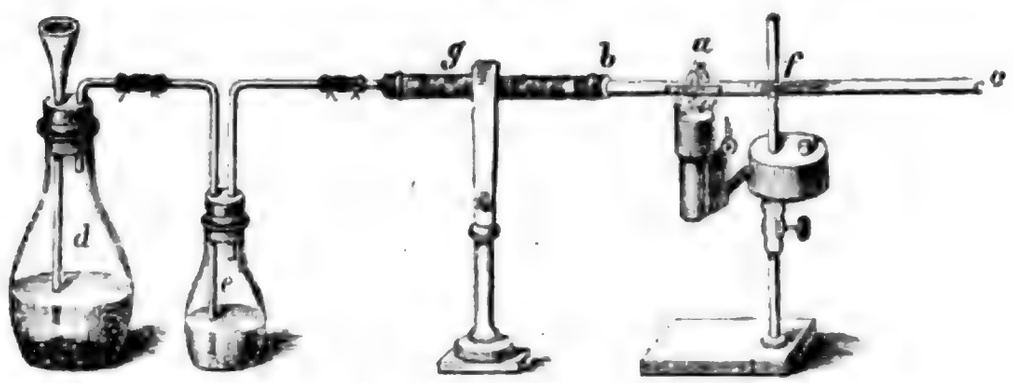
Digitized by Google

Man löst den Rückstand in möglichst wenig kochendem Wasser; ohne zu filtriren, übersättigt man schwach mit reiner, destillirter Schwefelsäure und erwärmt vorsichtig den Salzbrei, bis alle salpetrige und Salpetersäure entwichen ist. Da die organischen Substanzen aber meist Kochsalz enthalten, so kann dabei mit dem Chlor leicht etwas Chlorarsen entweichen. Die Flüssigkeit wird von dem vielen schwefelsauren Kali abgegossen, letzteres mit kaltem Wasser mehrmals abgewaschen und die gemengten Lösungen nun mit schwefliger Säure behandelt und der Ueberschuss durch Erwärmen verjagt. Die Flüssigkeit kann dann mit dem Marsh'schen Apparate geprüft, oder das Arsen durch Schwefelwasserstoff gefällt und dieser Niederschlag weiter geprüft werden.

Oft empfohlen ist auch die Behandlung der zu untersuchenden organischen Theile mit $^1/_6 - ^1/_4$ ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure. Das beim gelinden Erwärmen zuerst in einen schwarzen Brei sich verwandelnde Gemisch wird in einer Porcellanschale so stark erhitzt, bis die Masse fest wird und in einen schwarzen, Kohle haltigen Rückstand verwandelt ist. Diese Methode ist mit dem Uebelstande behaftet, dass der Gehalt an Chlorkalium und Chlornatrium leicht zur Bildung von sich verflüchtigendem Chlorarsenik Veranlassung giebt; auch ist nicht zu übersehen, dass arsenhaltige Flüssigkeiten, durch Kohle filtrirt, stets einen Theil des Arsens in letzterer zurücklassen. Man feuchtet die trockene Kohle mit Salpetersäure an, verjagt diese durch Erwärmen. Beim Auslaugen erhält man eine ganz helle, sehr leicht zu filtrirende Flüssigkeit. So einfach diese Methode ist, so kann sie der genannten Nachtheile halber doch nicht empfohlen werden, da wo man fürchten muss, mit nur überaus kleinen Mengen Arsen zu thun zu haben. Die Anwendung der Salpetersäure ist nicht unumgänglich erforderlich und hat an dem Uebelstand zu leiden, dass es mühsamer ist, sich mit vollkommener Gewissheit von ihrer absoluten Reinheit zu überzeugen, als von der aller anderer Reagenzien.

Das auf eine oder die andere Art erhaltene und gereinigte Schwefelarsen kann nach Fresenius und v. Babo[1]) durch Cyankalium reducirt werden, welches Verfahren noch den Vortheil gewährt, dass dabei das Arsen zugleich von etwa beigemengtem Antimon oder Zinn getrennt wird. Man mengt den getrockneten Niederschlag mit ohngefähr gleichen Theilen trockenem kohlensauren Natron und nach Liebig's Vorschrift bereitetem Cyankalium, welches cyansaures Kali enthält, bringt dies Gemenge in eine $1^1/_2$—2 Zoll lange, höchstens 2 Linien im Durchmesser haltende, an bei-

Fig. 13.



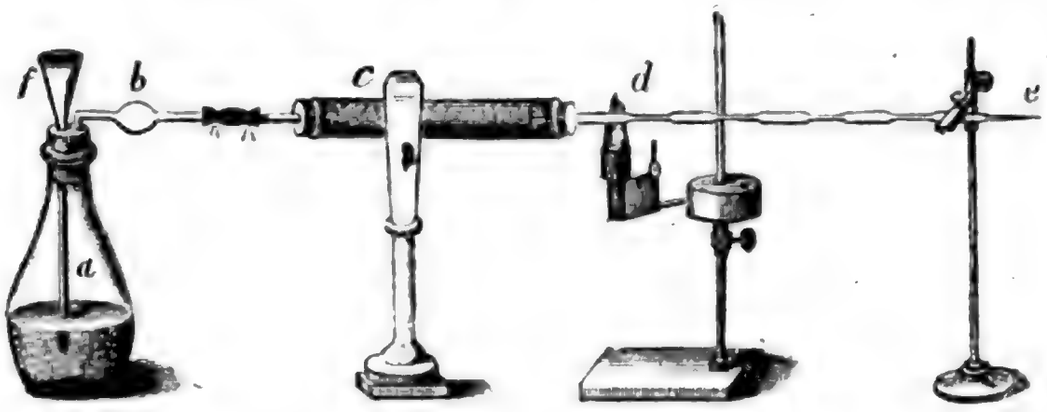

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 49. S. 287, wo sich noch viele für die Arsenentdeckung beachtenswerthe Angaben finden.

Digitized by Google

den Seiten offene Glasröhre *a* mit dünnen Wänden, schiebt diese in die 2 Fufs lange weitere Röhre *b*, *c*, von schwer schmelzbarem Glase und verbindet diese mit dem Gasentbindungsapparate, in dessen Flasche *d* sich Stücke von Kalk oder Marmor befinden und dessen Glas *e* concentrirte Schwefelsäure, die Röhre *g* aber Chlorcalcium enthält, zur Trocknung des sich entwickelnden kohlensauren Gases, sobald Salzsäure durch die Trichterröhre auf den Kalk gegossen ist. Wenn der Apparat ganz mit Kohlensäure gefüllt ist und das Gas regelmäfsig und langsam strömt, so erhitzt man die Stelle *a* möglichst stark durch eine Lampe mit doppeltem Luftzug, alsbald wird sich bei *f* ein Spiegel von metallischem Arsen bilden, während das Kohlensäuregas mit einem schwachen knoblauchartigen Geruch entweicht. Etwa vorhandenes Antimon oder Zinn bleibt im reducirten Zustande mit dem Natron gemengt. Den Spiegel bei *f* kann man auf die weiter unten anzuführende Art weiter untersuchen, auch kann man sein Gewicht bestimmen, indem man das Stück der Röhre, worauf er sich abgelagert hat, ausschneidet, wägt, dann durch Salpetersäure das Arsen entfernt, die Röhre trocknet und wieder wägt. Der Verlust ergiebt die Menge des aufgefundenen Arsens, was jedoch nie der ganzen vorhanden gewesenen Quantität entspricht.

Was nun den Marsh'schen Apparat und die damit auszuführenden Prüfungen betrifft, so mögte etwa beistehende Form als zweckmäfsig zu empfehlen seyn.

Fig. 14.




*a* ist eine Flasche mit weiter Oeffnung, in welche man Stücke reinen Zinks giebt und diese mit so viel Wasser übergiefst, dass die Trichterröhre *f* unten davon verschlossen wird; *b* ist die Gasleitungsröhre, mit einer Kugel zur Aufnahme der überspritzenden Feuchtigkeit versehen; *c* eine mit Baumwolle gefüllte, etwa 1—1½ Fufs lange Röhre, in welche durch einen Kork die 2—3 Fufs lange Röhre *d e* luftdicht eingesetzt ist. Diese Röhre *e*—*d* stellt man sich am zweckmäfsigsten aus einer im Lichten höchstens 2 Linien weiten Verbrennungsröhre dar, indem man von 2 zu 2 Zoll Entfernung dieselbe vor der Glasbläserlampe stark erhitzt und so weit auszieht, dass nur höchstens eine ½ Linie weite Verbindungsröhre bleibt, wobei jedoch darauf zu achten, dass man das Glas an den ausgezogenen Stellen nicht zu sehr verdünnt, der Gefahr des Zerbrechens wegen. Man erhält auf diese Weise 6 — 8 Verengungen in der Röhre, zwischen denen sich Stellen von der ursprünglichen Stärke befinden, die man der stärksten Hitze einer Lampe mit doppeltem Luftzuge aussetzen kann, ohne fürchten zu müssen, dass sie zusammenfallen oder sich stark biegen, wenn man die Röhre bei *e* fest in einen Retortenhalter klemmt. Dann entwickelt man durch Eingiefsen durch die Trichter-

Digitized by Google

röhre *f* von reiner, mit ihrem doppelten Gewicht Wasser verdünnter Schwefelsäure einen nicht zu raschen Strom von Wasserstoff. Wenn der ganze Apparat damit gefüllt ist, erhitzt man die erste, der Röhre *c* am nächsten liegende, weite Stelle der Röhre zum Glühen und lässt $^1/_4$ Stunde das Gas sich langsam entwickeln. Zeigt sich in der Verengung oder in der nächsten Weitung der Röhre kein Anflug oder Spiegel, so ist man sicher, dass das Zink so wie die Schwefelsäure vollkommen arsenfrei sind. Man erhitzt jetzt die dritte Weitung mit einer zweiten Berzelius-schen Lampe und gießt durch *f* von der zu untersuchenden Flüssigkeit ein. Es ist zweckmäßig, in den Trichter einen Glasstab zu stecken, der die Röhre beinahe dicht verschließt; man kann dann Flüssigkeit eingießen, ohne fürchten zu müssen, dass Luftblasen mit in die Flasche geführt werden und gerade so viel zulaufen lassen, als passend erscheint, damit die Gasentwickelung nicht zu heftig wird. Hat sich in der zweiten Weitung ein hinreichend starker Arsenspiegel angelegt, so bringt man die erste Lampe unter die fünfte Weitung der Röhre *d* — *e*, hat man in der dritten Weitung einen starken Arsenspiegel erhalten, so erhitzt man mit der zweiten Lampe die siebente weite Stelle der Röhre. Man bekommt auf diese Weise die Arsenspiegel in abgegränzten Stücken der Röhre, die sich nach Vollendung des Versuches leicht ab- und zuschmelzen lassen. Die Flamme des aus der bei *e* zu einer Spitze ausgezogenen Röhre hervorströmenden Wasserstoffgases wird in den meisten Fällen auf darüber gehaltenen kalten Porcellanschalen noch schwarzbraune Flocken erzeugen; sollte dies nicht mehr gelingen, so darf man nur kurze Zeit die Lampen entfernen, um das Arsenwasserstoffgas unzersetzt an der Spitze verbrennen zu lassen.

Die Marsh'sche Probe ist so scharf, dass sie wohl kaum von einem andern Reagenz auf irgend eine chemische Substanz übertroffen wird, nur ein Uebelstand ist vorhanden, nämlich der, dass Antimon sich dem Arsen auch in dieser Beziehung sehr ähnlich verhält. Zwar erscheinen die Arsenflecke an den Rändern, wo sie sehr dünn sind, stets bräunlich, die Antimonflecke schwarz, aber wenn letztere ganz außerordentlich schwach sind, so ist die Farbe doch nicht entschieden anders, als die von etwas stärkeren Arsenflecken. Mit der Loupe unterscheidet man an erhitzten Antimonflecken gewöhnlich kleine Kügelchen; bei Arsenflecken nie. Arsenflecke riechen, wenn man sie in an beiden Seiten offenen Röhren erhitzt, Antimonflecke nicht. Letztere, in Kohlensäuregas erhitzt, sind nur sehr schwer flüchtig, erstere leicht. Salpetersäure löst die Arsenflecke fast augenblicklich, die Antimonflecke nur langsam, letztere mit Hinterlassung eines weißen Pulvers. Eben so werden die letzteren langsam gelöst, wenn man sie in eine Reagenzröhre bringt, in der sie von einem kalten Gemisch von Salzsäure mit chlorsaurem Kali berührt werden, während erstere sogleich verschwinden. Befeuchtet man die Metallflecke auf einer Porcellanschale mit Jodtinctur, so werden sie roth, die Arsenflecke verschwinden rasch, die von Antimon langsam, wenn sie der Luft ausgesetzt werden. Bedeckt man eine Porcellanschale, in der sich ein Stückchen Phosphor befindet, mit einer anderen, worauf man das metallhaltige Wasserstoffgas einen Spiegel hat absetzen lassen, so verschwindet der von Arsen herrührende in wenigen Stunden, der von Antimon aber erst nach Tagen. Dampft man auf solchen Flecken einige Tropfen Schwefelammonium ab, so werden die Metalle vollkommen geschwefelt und erscheinen mit der eigenthümlichen Farbe ihrer Schwefelungsstufen,

Digitized by Google

betupft man sie mit Salzsäure, so verschwindet die des Schwefelantimons leicht bei gelindem Erwärmen, die des Schwefelarsens nicht, selbst wenn man bei mäfsiger Temperatur die Salzsäure darüber verdampft. Durch Betupfen der Arsenspiegel mit Chlornatronlösung, erhalten durch Einleiten von Chlor in kohlensaures Natron, werden sie sogleich gelöst, Antimonspiegel nicht. Es ist dies eins der besten Unterscheidungsmittel.

Hat man nur einigermaafsen beträchtlichere Spiegel erhalten, so löst man dieselben auf, indem man sie in eine Röhre mit etwas Salzsäure bringt, ein paar Körnchen chlorsaures Kali zusetzt und noch einige Zeit erwärmt, ohne jedoch zu kochen, dann Weinsäure, Ammoniak und Ammoniak-Magnesia zusetzt; den entstehenden Niederschlag kann man dann noch immer, nach Fresenius' Methode, mit Cyankalium prüfen.

Bei einigermaafsen überlegter Behandlung der zu untersuchenden Substanzen wird es nur selten Fälle geben, wo es schwierig wäre, den Nachweis zu liefern, dass Arsenik vorhanden, wenn wirklich solches zugegen gewesen ist, aber grofse Vorsicht ist nicht oft genug anzuempfehlen, dass man nicht durch die Reagenzien Arsen hinzubringe, und anderseits dass man bei Gegenwart von Antimon, welches als Arzneimittel gegeben worden seyn kann, nicht die gleichzeitige Anwesenheit von Arsen übersehe.

*V.*

* **Arsenchlorid:** $AsCl_3$. Arsenikbutter, ätzendes Arseniköl. Das specif. Gewicht seines Dampfes ist nach Dumas 6,3. 1 Vol. Arsendampf und 3 Vol. Chlorgas sind demnach zu 2 Vol. Chlorarsen condensirt. Es verdunstet allmälig an der Luft, indem es weifse Nebel ausstöfst. Mit viel wässeriger Salzsäure erhitzt, destillirt es mit den Dämpfen derselben zugleich über. Auch mit fetten Oelen lässt es sich mischen und Harze lösen sich darin auf.

Wenn Stücke von Schwefelarsen ($AsS_3$) der Einwirkung von Chlorgas ausgesetzt werden, so zerfliefsen sie zu einer braunen Flüssigkeit, unter starker Wärmeentwickelung, und die Flüssigkeit ist eine Verbindung von Arsenchlorid mit Chlorschwefel ($AsCl_3 + 3\,SCl$), die von Salpetersäure unter Entwickelung salpetrigsaurer Dämpfe in Schwefelsäure, Salzsäure und arsenige Säure zerlegt wird. Wasser zerlegt sie auf ähnliche Weise, nur bildet sich gleichzeitig unterschweflige Säure, dasselbe findet durch wässeriges Ammoniak statt. Arsensulfuret ($AsS_2$) erleidet durch Chlor eine ähnliche Zersetzung (H. Rose[1]).

*V.*

* **Arsenchlorid-Ammoniak.** Nach H. Rose besitzt diese Verbindung eine durch die Formel $2\,AsCl_3 + 7\,NH_3$ ausdrückbare Zusammensetzung. Pasteur[2]) glaubt, ihre rationelle Formel sey $2\,(AsClNH) + 4\,NH_4Cl + NH_3$, und hält sie nur für ein Gemisch von Chlorarsenimid mit Salmiak und Ammoniak, da beim Erwärmen zuerst nur Ammoniak entweicht und dann die ganze Masse sublimirt, worin man aber die cubischen Salmiakkrystalle unterscheiden kann.

Bei Behandlung mit heifsem Wasser zersetzt sich das Arsenchlorid-Ammoniak; es entweicht Ammoniak und die Lösung enthält arsenige Säure und Salmiak. Mit kaltem Wasser übergossen, erwärmt sich die Masse, und bei freiwilligem Verdunsten krystallisiren sechsseitige Tafeln, deren Zusammensetzung durch die Formel $As_2ClNH_3O_7 = AsClNH$

---

[1]) Annalen der Physik. Bd. 42, S. 536.

[2]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 68, S. 307.

Digitized by Google

$+ As O_3 + 4 H O$ ausgedrückt, also als eine Verbindung von Chlorarsenimid mit arseniger Säure und Wasser angesehen werden kann. Durch Behandlung mit concentrirtem Ammoniak verwandelt sich obige Verbindung in eine harte, aus langen sechsseitigen Tafeln bestehende Masse, welche neutrales arsenigsaures Ammoniak ($N H_4 O . As O_3$) ist, welches sich aber sowohl in Lösung, wie in festem Zustand unter Verlust des meisten Ammoniaks rasch zerlegt. *V.*

* Arsenfluorid: $As F_3$. Es besitzt ein specif. Gewicht von 2,7, raucht stark an der Luft, siedet bei 63° C. Glas zersetzt die Flüssigkeit vollständig in Fluorkiesel und arsenige Säure. Durch Wasser zerlegt sich die Verbindung in arsenige Säure und Arsenfluorwasserstoff, der Verbindungen mit Basen eingeht, die jedoch noch nicht genau untersucht sind (Berzelius). *V.*

* Arsenige Säure. Bussy[1]) hat Versuche über die Löslichkeit der glasigen wie der krystallinischen Säure in Wasser angestellt und gefunden, dass die glasige Säure bei gewöhnlicher Temperatur allmälig in krystallinische, diese aber beim Sieden in Wasser in glasige übergeht. Die glasige ist gegen die bisherige Annahme nach ihm löslicher in Wasser als die undurchsichtige, sie muss aber nicht gepulvert werden. Dieselbe Menge Wasser, welche 36 — 38 Gran glasige Säure löst, nimmt nur 12—14 Gran der anderen auf. 110 Gran undurchsichtige Säure lösen sich bei langem Kochen in 1 Litre Wasser. Die durch Einwirkung von Ammoniak matt gewordene Säure verhält sich wie die aus Wasser krystallisirte. Die Lösungen beider Modificationen röthen Lackmuspapier.

Der Schmelzpunkt der arsenigen Säure liegt so nahe dem Verflüchtigungspunkt, dass man sie in offenen Gefäfsen nicht wohl, aber in luftdicht verschlossenen durch Erhitzen erweichen und schmelzen kann.

Wiggers[2]) hat gefunden, dass die arsenige Säure sehr häufig antimonoxydhaltig ist. Er übergoss sie mit Salzsäure, in der Hoffnung, das Arsenglas dadurch durchsichtig zu erhalten, es gelang nicht, aber in der Salzsäure fand sich Antimon aufgelöst.

Will[3]) hat gezeigt, dass das Arsen in den meisten Mineralwässern als arsenige Säure enthalten ist, und dass man wohl daran thut, durch schweflige Säure alles Eisenoxyd, mit dem sie in den ocherartigen Quellabsätzen gemengt ist, vorher in Oxydul zu verwandeln, ehe man durch Schwefelwasserstoff fällt, damit nicht so viel Schwefel mit dem Schwefelarsen zugleich sich ausscheidet.

Schweitzer[4]) hat gefunden, dass, wenn man in eine Lösung von einfach chromsaurem Kali eine Lösung von arseniger Säure gieſst, nach einigen Minuten die Flüssigkeit zu einer Art Gallerte gesteht, die nach dem Trocknen bei 100° eine der empirischen Formel $4 K O + 3 Cr_2 O_3 + 3 As O_5 + 10$ aq. entsprechende Zusammensetzung zeigt. Gieſst man aber das chromsaure Kali in die arsenige Säure, so entsteht nur eine grüne Färbung, aber keine Gallerte. Wird arsenige Säure mit essig-

---

[1]) Comptes rendus, T. XXIV. p. 774 u. Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. 64, S. 286.
[2]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 41, S. 347.
[3]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 61, S. 192.
[4]) Journal für prakt. Chemie Bd. 39, S. 267.

Digitized by Google

saurem Kali gemengt erhitzt, so entwickelt sich der unerträglich ekelhafte Geruch nach Kakodyloxyd, sie kann daher bisweilen zweckmäfsig als Reagenz auf Essigsäure benutzt werden.

Wöhler[1]) hat nachgewiesen, dass die giftigen Wirkungen der arsenigen und der Arsensäure nicht ganz gleich sind. Letztere wirkt langsamer und weniger energisch.

Ueber die giftige Wirkung und die ungleichmäfsige Verbreitung der arsenigen Säure in dem Pflanzenorganismus hat Chatin[2]) eine Reihe von Versuchen veröffentlicht, worin er unter andern zu zeigen sucht, dass die nicht tödtlich vergifteten Pflanzen das Gift wieder abscheiden und dass Chlorcalciumlösung für sie ein Gegengift ist.

Aufser dem bei Arsenvergiftungen wie bekannt als Gegengift allgemein angewandten Eisenoxydhydrat, wird die vollkommen gesättigte essigsaure Lösung desselben und besonders leicht gebrannte oder nur getrocknete Magnesia[3]), so wie durch Schwefelammonium gefälltes, gut ausgewaschenes Schwefeleisen, oder ein Gemenge von diesem mit Eisenoxydulhydrat und Magnesia[4]) empfohlen, weil eine solche Mischung fast gleich günstig gegen alle metallischen Gifte wirkt. *V.*

* Arsenigsaure Salze. Im Folgenden sind die Ergebnisse neuerer Arbeiten über diesen Gegenstand zusammengestellt.

Als neutrale Salze werden diejenigen betrachtet, in denen der Sauerstoffgehalt der Basis $^1/_3$ von dem der Säure ausmacht. Vermischt man die arsenigsauren Salze mit Salmiak und glüht sie, so entweicht Chlorarsen, und wenn die Chlorverbindung der Basis nicht flüchtig ist, bleibt sie als Chlormetall zurück (Rose). Die arsenigsauren Salze mit alkalischer Basis sind in jedem Verhältniss in Wasser löslich, die der alkalischen Erden lösen sich sehr wenig in Wasser, aber leicht in verdünnten Säuren, die der schweren Metalloxyde sind in Wasser unlöslich, aber leicht löslich (? d. Red.) in Alkohol und Aether (James u. Stein[5]).

Viele in Wasser unlösliche Oxyde werden aus ihrer Verbindung mit arseniger Säure durch Kali nicht gefällt. Arsenigsaures Eisenoxyd ist leicht löslich in Kali. Eben so das Kupferoxydsalz, welches jedoch bald in sich abscheidendes Kupferoxydul und arsensaures Kali zerfällt. Aehnlich verhalten sich die meisten schweren Metalloxydsalze, man muss daher annehmen, dass sie leicht Doppelsalze mit arsenigsaurem Kali bilden (Reynoso[6]).

Arsenigsaures Ammoniumoxyd entsteht nach Pasteur, wenn man arsenige Säure mit höchst concentrirtem Ammoniak übergiefst. Unter schwacher Temperaturerhöhung bildet sie eine harte, fest am Glase sitzende Masse, die unter dem Mikroskop aus sechsseitigen Tafeln, dem prismatischen System angehörend, erscheint. Es kann nur in Berührung mit Ammoniak bestehen. Silbersalze fällen daraus einen gelben Niederschlag $2\,AgO.AsO_3$ und die Lösung wird sauer. Schwaches Ammoniak löst etwas mehr Säure auf als Wasser, beim Verdampfen krystallisirt aber reine Säure.

---

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 65, S. 335.
[2]) Polyt. Centralbl. 1845, S. 347; 1846, S. 719; 1847, S. 128; 1848, S. 449.
[3]) Polytechn. Centralbl. 1848, S. 400.
[4]) Polytechn. Centralbl. 1846, S. 412 u. 413.
[5]) Annalen der Chemie. Bd. 74. S. 219.
[6]) Comptes rendus, T. XXXI, pag. 68.

Digitized by Google

Nach Stein hat das mit Alkohol oder Aether ausgewaschene Salz, worin es unlöslich ist, wenn man es zwischen Papier rasch abtrocknet, eine der Formel $2\,NH_4O.AsO_3$ entsprechende Zusammensetzung; an der Luft verliert es sehr rasch den gröfsten Theil des Ammoniaks.

Arsenigsaures Antimonoxyd entsteht bei der Digestion von Antimonmetall mit flüssiger Arsensäure, wodurch letztere zu arseniger Säure reducirt wird. Wasser schlägt das Salz nieder (Berzelius). Wird Antimonsäure mit Arsen erhitzt, so entsteht eine durchsichtige, glasartige Masse, die ebenfalls dasselbe Salz ist.

Gieſst man in die Auflösung des arsenigsauren Antimonoxyds eine Lösung von arseniger Säure in viel überschüssiger Kalilauge, so entsteht kein Niederschlag, das einmal gefällte arsenigsaure Antimonoxyd ist aber in dem arsenigsauren Kali nicht löslich. Eben so verhalten sich das Kobalt- und Nickelsalz (Reynoso).

Arsenigsaurer Baryt: $BaO.AsO_3$, erhält man, nach Filhol, leicht durch Vermischen einer Lösung von Chlorbaryum mit dem sauren Kalisalze. Erst nach einigen Stunden bildet sich eine gallertartige Masse oder dendritische Verästelungen ohne Spur von regelmäſsiger Krystallisation. In diesem Zustand ist es leicht löslich in Wasser. Nach dem Trocknen ist es sehr wenig löslich. Eben so erhält man es, wenn man die von der Gallerte abfiltrirte Flüssigkeit erhitzt, wo es als schwer lösliches Pulver niederfällt. Die gallertartige Verbindung scheint demnach wasserhaltig zu seyn.

Nach Stein erhält man ein der Formel $2\,BaO.AsO_3 + 4\,HO$ entsprechendes Salz, wenn man in die wässerige Lösung von arseniger Säure Barytwasser tröpfelt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Auf Zusatz von Alkohol vermehrt sich derselbe etwas. Man wäscht ihn mit verdünntem Alkohol aus. 2 Aeq. Wasser entweichen schon bei 100°, die übrigen erst bei einer Temperatur, bei der auch Arsen verflüchtigt wird.

Nach Gmelin fällt eine concentrirte Lösung von arseniger Säure gesättigtes Barytwasser sogleich, bei gröfserer Verdünnung erst später oder gar nicht. Arsensaures Ammoniak fällt erst nach längerer Zeit Chlorbaryumlösung (H. Rose).

Arsenigsaures Bleioxyd: $PbO.AsO_3$, erhält man durch Fällung von Bleizuckerlösung mit dem sauern Kalisalz, oder mit arseniger Säure (Filhol). Auch wenn man Bleizuckerlösung mit Ammoniak fällt, welches in der Wärme mit arseniger Säure gesättigt worden ist, entsteht ein weifses Pulver von derselben Zusammensetzung, welches aber Wasser enthält, trocken gerieben sehr elektrisch wird, beim Erhitzen unter Verlust von etwas arseniger Säure und Wasser zu einem gelblichen Glase schmilzt (Berzelius). Dieses Salz ist in Wasser etwas löslich. In Kalilauge ist es unlöslich, aber löslich in Natronlauge.

Das basische Salz: $2\,PbO.AsO_3$, bildet sich, nach Filhol, durch Niederschlagen von Bleizuckerlösung mit dem basischen Kalisalze, oder, nach Berzelius, durch Fällung von Bleiessig mit ammoniakalischer Lörung von arseniger Säure. Es ist ein weifses, Wasser enthaltendes, in seinem wie in Ammoniaksalz enthaltendem Wasser unlösliches, in der Wärme zu einem gelblichen Glase schmelzendes Pulver. Nach Simon erhält man es als schwefelgelbes, leicht schmelzendes, einen bedeutenden

Digitized by Google

Hitzegrad ohne Zersetzung ertragendes Glas, wenn man über glühendes Bleioxyd den Dampf von arseniger Säure leitet.

Arsenigsaures Eisenoxyd. Es sind verschiedene Sättigungsgrade der arsenigen Säure mit Eisenoxyd bekannt. Digerirt man Eisenoxydhydrat mit einer concentrirten Lösung von arseniger Säure, so wird dieselbe, wenn zehn mal so viel trockenes Oxyd als arsenige Säure hinzugebracht worden ist, vollständig aus der Flüssigkeit entfernt (Bunsen). Bei weniger Oxydhydrat ist die Fällung nicht ganz, aber beinahe vollständig. Man kann aber auf diese Weise keinen bestimmten Sättigungsgrad erhalten. Wegen dieser vollständigen Bindung der arsenigen Säure durch Eisenoxydhydrat ist dieses als das sicherste Gegengift bei Vergiftungen mit arseniger Säure zu empfehlen. Es ist aber dabei nicht zu übersehen, dass das Oxyd vollkommen frei von Alkali seyn muss, weil dieses sich sonst vorzugsweise mit der Säure verbindet und dieselbe, wenn auch minder schädlich, doch nicht wirkungslos macht.

Behandelt man dagegen die Lösungen von arseniger Säure, oder arsenigsaurem Alkali mit essigsaurem Eisenoxyd, so wird alle arsenige Säure gefällt, man erhält einen ochergelben, dem Oxydhydrat ähnlichen Niederschlag, der zu einer braunen Masse mit fettglänzendem, muscheligem Bruch eintrocknet und beim Zerreiben ein gelbes Pulver giebt, dessen Zusammensetzung der Formel $4\,Fe_2O_3 . AsO_3 + 5\,HO$ entspricht; beim Erhitzen verliert es Wasser und den gröfsten Theil der Säure, jedoch nie die ganze Menge (Bunsen). Nach Simon soll alle Säure verflüchtigt werden. Freie Essigsäure ist selbst auf das frisch gefällte Salz ohne Wirkung, starke Mineralsäuren lösen aber das Eisenoxydsalz. Schwefelsaures Eisenoxyd oder Eisenchlorid werden daher durch freie arsenige Säure auch nicht, wohl aber nach Guibourt durch arsenigsaures Kali gefällt, als rostfarbiger, zu einer harten Masse eintrocknender, nach der Formel $2\,FeO_3 . AsO_3 + 7\,HO$ zusammengesetzter Niederschlag. Damour giebt an, dass dieses Salz theilweise mit Rostfarbe von Kalilauge gelöst werde; bei langsam gesteigerter Hitze schmelze es, ehe es die arsenige Säure verliere.

Eine der Formel $2\,Fe_2O_3 . AsO_3 + 7\,HO$ entsprechende Verbindung erhält man ebenfalls, wenn Eisenvitriollösung durch Königswasser oxydirt, mit Ammoniak neutralisirt und durch Natronlauge gefällt wird, die man kochend mit arseniger Säure gesättigt und durch Abkühlen von dem Ueberschuss der letzteren befreit hat. Der Niederschlag des arsenigsauren Eisenoxyds entsteht erst nach 12 Stunden, ist rostgelb, nach dem Trocknen rubinroth, durchsichtig, hart, von gelbem Pulver, löslich in Natronlauge, durch Kohlensäure daraus nicht fällbar. Verdampft man diese Lösung zur Trockne, so erhält man eine rothe Masse, die in Wasser vollkommen löslich geblieben ist.

Arsenigsaures Eisenoxydul: $2\,FeO . AsO_3$. Arsenige Säure in Ammoniak gelöst giebt mit Eisenvitriol einen grünlich weifsen, beim Auswaschen an der Luft ochergelb werdenden Niederschlag. In wässerigem Ammoniak ist die nicht oxydirte Verbindung löslich. Bei trockener Destillation entweicht zuerst Wasser, dann schmilzt die Masse, arsenige Säure sublimirt und es bleibt ein rostfarbener Rückstand.

Arsenigsaures Kali, neutrales: $KO . AsO_3$, wird nach Pasteur erhalten, wenn man das saure Salz längere Zeit mit kohlen-

Digitized by Google

saurer Kalilösung kocht, wobei Kohlensäure entweicht. Es bleibt ein in Alkohol wenig lösliches Salz, welches nach öfterem Schütteln mit Alkohol als syrupartige Masse zurückbleibt. Filhol konnte dies Salz nicht rein erhalten.

Arsenigsaures Kali, saures: $KO.2\,AsO_3 + 2\,HO$. Pasteur erhielt dieses Salz krystallisirt, indem er Kalilauge mit überschüssiger arseniger Säure kochte, wodurch eine alkalisch reagirende Flüssigkeit entsteht, die mit Silbersalzen einen gelben Niederschlag ($2\,AgO.AsO_3$) von arsenigsaurem Silberoxyd, gemengt mit arseniger Säure, giebt, wobei die Flüssigkeit sauer wird. Versetzt man die alkalische Flüssigkeit mit Alkohol, so wird sie dick und trübe, nach einigen Tagen bilden sich an den Gefäfswänden rechtwinkelige, gerade Prismen, und nach noch längerer Zeit gesteht das Ganze zu einer Salzmasse. Bei 100° entweicht nur 1 Aeq. Wasser. Hiernach wäre das zurückbleibende Wasser vielleicht als basisches zu betrachten $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}.2\,AsO_3 + aq.$

Arsenigsaures Kali, basisches: $2\,KO.AsO_3$, erhält man durch Versetzen des neutralen Salzes mit überschüssiger Kalilauge und Fällung durch Alkohol. Es ist in Wasser sehr löslich, liefert mit Silbersalzen denselben gelben Niederschlag ($2\,AgO.AsO_3$), wobei jedoch die Flüssigkeit nicht sauer wird, sondern neutral bleibt.

Arsenigsaures Jodkalium. Die Lösungen von Jodkalium und arseniger Säure oder arsenigsaurem Kali zusammen gemischt, geben weifse, in Wasser sehr wenig lösliche Niederschläge nach der Formel $KI + 3\,AsO_3$ zusammengesetzt. Bei Anwendung reiner arseniger Säure wird dieselbe vollständig, bei Anwendung von arsensaurem Kali nur theilweise gefällt, indem etwas in dem überschüssigen Kali gelöst bleibt. Eine 315° übersteigende Temperatur, so wie Schwefel und Salpetersäure zerlegen die Verbindung. Sie ist in 19 Thln. siedendem Wasser löslich (Emmet).

Arsenigsaurer Kalk. Durch Versetzen der verschiedenen Kalisalze mit Chlorcalcium erhielt Filhol zwar Niederschläge, aber nicht von constanter Zusammensetzung.

Das neutrale Salz soll man, nach Simon, erhalten, wenn Chlorcalciumlösung mit Amnoniak, das mit arseniger Säure gesättigt ist, gefällt wird. Man fügt noch etwas Ammoniak hinzu, wodurch der Niederschlag vermehrt wird und wäscht aus. Hierbei löst sich aber viel davon auf, da dies Salz nicht unlöslich in Wasser ist.

Wenn man dagegen eine wässerige Lösung von arseniger Säure mit überschüssigem Kalkwasser versetzt, so fällt ein weifses, schweres Pulver nieder, welches in Wasser sehr schwer, in Ammoniaksalzen aber, namentlich bevor es getrocknet wurde, sehr leicht löslich ist. Von Wasser sind 3—4000 Thle. zur Lösung nöthig, auch Chlorkalium und Chlornatrium vermehren die Löslichkeit. Die Luft zersetzt die Verbindung, indem kohlensaurer Kalk und freie Arsensäure entstehen. Sie besteht aus $2\,CaO.AsO_3$ und enthält Wasser chemisch gebunden (Simon).

Nach Stein soll auf diese Weise ein Gemisch von basischen Salzen erhalten werden. Dasselbe ist in freier arseniger Säure leicht auflöslich. Setzt man jedoch nicht so viel hinzu, dass alles gelöst wird, so ist der Rückstand der Formel $3\,CaO.2\,AsO_3 + 3\,HO$ entsprechend zusammen-

Digitized by Google

gesetzt. Bei 100° entweicht 1 Aeq. Wasser, der Rest erst bei einer die Zersetzung des Salzes selbst bewirkenden Temperatur.

Arsenigsaures Kupferoxyd, neutrales. Wenn man kohlensaures Kupferoxyd mit Wasser und arseniger Säure digerirt und die Auflösung abdampft, so erhält man ein gelbgrünes Salz, welches weder durch Alkalien noch durch Säuren gefällt wird. Dies scheint das neutrale Salz $CuO.AsO_3$ zu seyn.

Arsenigsaures Kupferoxyd, basisches: $2CuO.AsO_3$. Dies Salz wird erhalten durch Fällung von Kupfervitriol mit arsenigsaurem Kali, oder von Kupferoxyd-Ammoniak mit wässeriger arseniger Säure. Es ist ein zeisiggrüner Niederschlag, der sich farblos in überschüssigem Ammoniak löst, wahrscheinlich als Arsensäure und Kupferoxydul. Durch die Wärme entweicht Wasser, arsenige Säure, und ein Gemenge von Arsenkupfer und Kupferoxyd bleibt zurück. In einer Lösung von arseniger Säure in überschüssigem Kali löst es sich leicht mit blauer Farbe. Die Lösung zersetzt sich bald in niederfallendes Kupferoxydul und arsensaures Kali. Glühendes Kupferoxyd verbindet sich nicht mit darüber geleiteten Dämpfen von arseniger Säure. (Siehe übrigens Grün, Schweinfurter, Bd. III, S. 703), wo sich Mehreres über grüne Arsenfarben findet.

Arsenigsaure Magnesia. Bei Vermischung der Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und saurem arsenigsauren Kali bildet sich in der Kälte kein Niederschlag, auch nicht nach langer Zeit, aber beim Erhitzen der Flüssigkeit entsteht er reichlich. Filhol fand denselben jedoch wechselnd in der Zusammensetzung. Gebrannte Magnesia mit arseniger Säure gekocht nimmt etwas davon auf, aber es kann keine bestimmte Sättigungsstufe erreicht werden. Wenn über glühende Magnesia Arsenigsäuredampf geleitet wird, so sättigt sie sich damit, ohne dass arsensaure Magnesia und Arsen gebildet werden, wenn die Temperatur nicht gar zu hoch war.

Versetzt man schwefelsaure Magnesialösung, der hinreichend Salmiak zugesetzt worden ist, um die Fällung durch freies Ammoniak zu verhindern, mit einer Lösung von arseniger Säure in überschüssigem Ammoniak, so erhält man einen Niederschlag, der, über Schwefelsäure getrocknet, eine der Formel $3MgO.AsO_3$ entsprechende Zusammensetzung zeigt.

Arsenigsaures Manganoxydul: $3Mn.2AsO_3$, bildet sich bei der Fällung von Manganoxydullösung durch arsenigsaures Ammoniak als rosenrother Niederschlag, den man bei abgehaltenem Luftzutritt auswaschen muss, weil er sonst sich rasch oxydirt und braun färbt. Bei 100° verliert er 1 Aeq. Wasser. Bei weiterem Erhitzen entweicht arsenige Säure und Arsen, Mangan und arsensaures Manganoxydul bleiben als Rückstand.

Arsenigsaures Natron. Mit Natron sollen, nach Pasteur, dieselben Verbindungen der arsenigen Säure wie mit Kali existiren, nur das saure Salz nicht krystallisirbar seyn. Filhol konnte das neutrale Salz nicht rein erhalten.

Arsenigsaures Nickeloxyd. Ein durch doppelte Zersetzung niederfallendes Pulver, welches durch die Hitze zerlegt wird. Giefst man

Digitized by Google

in die Lösung von Nickel- oder Kobaltoxydsalzen arsenige Säure, in viel Kalilauge gelöst, so entsteht kein Niederschlag.

Arsenigsaures Quecksilberoxydul. Es entsteht bei der Digestion von Arsensäure mit Quecksilber, oder durch doppelte Zersetzung als weifser, in freier Salpetersäure löslicher Niederschlag.

Arsenigsaures Quecksilberoxyd. Salpetersaures Quecksilberoxyd wird durch arsenige Säure als weifses Pulver gefällt, welches in arsenigsaurem Kali mit brauner Farbe löslich ist. Enthält die Lösung überschüssiges Kali, so tritt fast augenblicklich Reduction und Ausscheidung des Metalls ein. Auch in Salpetersäure ist das arsenigsaure Quecksilberoxyd löslich.

Arsenigsaures Silberoxyd: $2\,AgO.AsO_3$, bildet sich als gelber Niederschlag bei der Fällung von Silbersalzen mit arsenigsauren Salzlösungen (s. d. Kalisalze). Das Salz wird an der Luft allmälig dunkelgrau, im Licht schwärzt es sich allmälig. Beim Erhitzen soll es, nach Simon, Wasser abgeben, dann arsenige Säure, während ein Gemenge von arsensaurem Silberoxyd und metallischem Silber zurückbleibt. Eine andere Silberoxydverbindung erhält man, nach Filhol, wenn man mit arseniger Säure gesättigtes Ammoniak mit in Ammoniak gelöstem salpetersauren Silberoxyd versetzt, als zeisiggelbes, am Lichte schnell grün werdendes Pulver. Bei 140—150° wird es plötzlich schwarz, ohne viel an Gewicht zu verlieren, bei stärkerer Hitze schmilzt es und verliert arsenige Säure. Das arsenigsaure Silberoxyd ist in Kali löslich. Die Lösung wird durch Chlorkalium nicht gefällt, im Gegentheil vermag sie frisch gefälltes Chlorsilber zu lösen. Sie scheidet langsam metallisches Silber aus, indem arsensaures Kali gebildet wird. Wenn die Lösungen von Palladium und Platinchlorid mit arsenigsaurem Kali und dann mit arsenigsaurem Silberoxyd-Kali versetzt werden, so scheiden sich die erstgenannten Metalle rasch im regulinischen Zustande ab (Reynoso).

Arsenigsaurer Strontian. Gesättigtes Strontianwasser wird durch Auflösung von arseniger Säure in Wasser in keinem Verhältniss und auch beim Kochen nicht gefällt (Gmelin). In Chlorstrontiumlösung wird durch arsenigsaures Kali erst nach mehreren Tagen eine Fällung veranlasst.

Arsenigsaurer Strontian: $SrO.AsO_3 + 4\,HO$. Arsenige Säure wird durch Strontianwasser nicht gefällt, aber arsenigsaures Ammoniak giebt mit letzterem einen weifsen flockigen Niederschlag, der in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Durch Verdampfung der wässerigen Lösung erhält man das Salz in kleinen Krystallen. In Weingeist ist es sehr wenig löslich. Bei 100° verliert es 1 Aeq. Wasser.

Arsenigsaures Zinnoxydul und Zinnoxyd sind weifse Niederschläge. Letzteres ist eine schwer schmelzbare Verbindung. *V.*

## *Arsenpersulfidsalze, Sulfarseniate (Berzelius).

In diesem Artikel sollen die Eigenschaften und Darstellungsmethoden der einzelnen Arsenpersulfidsalze nachgetragen werden, deren nähere Kenntniss man hauptsächlich Berzelius[1]) verdankt.

---

[1]) Dessen Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl. Bd. III, u. Annalen der Physik, Bd. VII.

Digitized by Google

Arsenpersulfid-Ammonium: $2\,NH_4S.AsS_5$, erhält man durch Auflösen von Arsenpersulfid in Schwefelammonium. Die Lösung giebt beim Verdunsten eine zähe, rothgelbe Masse, die nicht vollständig ohne Zersetzung getrocknet werden kann. Beim Erhitzen schmilzt sie zuerst, dann geht eine gelbe, zweifach Schwefelammonium enthaltende Flüssigkeit über und zuletzt sublimirt Arsensulfid $2\,NH_4S.AsS_5 = 2\,NH_4S_2 + AsS_3$.

Wird dieses Salz mit etwas Schwefelammonium gemischt, erwärmt und mit Alkohol versetzt, so schiefsen beim Erkalten farblose prismatische Krystalle, nach der Formel $3\,NH_4S.AsS_5$ zusammengesetzt, an. Kocht man die Lösung, so wird sie braungelb, beim Erkalten setzt sie ein gelbes Pulver ab, welches die Zusammensetzung $NH_4S.12\,AsS_5$ hat.

Die wässerige Lösung des neutralen Salzes wird durch Alkohol gefällt und ein saures Salz bleibt gelöst, der Formel $NH_4S.AsS_5$ entsprechend. Vermischt man dagegen vorher die Lösung mit Schwefelammonium, erwärmt und setzt dann Alkohol zu, so wird beim Erkalten basisches Salz $3\,NH_4S.AsS_5$ in prismatischen Krystallen abgeschieden.

Leitet man über Arsenpersulfid Ammoniakgas, so erhält man eine weifse Salzmasse. Die Lösung in Wasser setzt bald einen gelben Niederschlag ab, wie überhaupt die Verbindung an der Luft alles Ammoniak verliert. Concentrirtes wässeriges Ammoniak löst das Persulfid, verdünntes aber zersetzt dasselbe und hinterlässt Schwefel.

Arsenpersulfid-Baryum: $2\,BaS.AsS_5$. Es bildet sich, wenn neutrale arsensaure Baryterdelösung bis zur Sättigung mit Schwefelwasserstoff behandelt wird. Sie trocknet zu einer rissigen citronengelben Masse ein, welche Wasser anzieht, zu Pulver zerfällt und vollständig löslich in Wasser ist. Wird es in einer Retorte zum Glühen erhitzt, so sublimirt Schwefel und Arsensulfid, es bleibt eine braune Masse, die sich mit Hinterlassung einer braunen Materie leicht in Wasser löst, zu einer gelben, nicht krystallinischen Substanz eintrocknet und die Zusammensetzung $3\,BaS.AsS_5$ besitzt. Auch durch Behandlung der neutralen Lösung mit Schwefelbaryum und Verdunsten derselben unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure bei einer Temperatur, wo erstere gefriert, erhält man die Verbindung nach der Verdunstung alles Eises in Form von Schuppen. Fällt man die Lösung durch Alkohol, so entsteht eine käsige Masse, welche dieselbe Verbindung, jedoch chemisch gebundenes Wasser enthaltend, zu seyn scheint. Die Lösung enthält saures Salz ($BaS.AsS_5$). Dampft man sie ab, so scheidet sich ein gelbes Pulver: $BaS.3\,AsS_5$ ab und die Lösung enthält dann neutrales Salz.

Arsenpersulfid-Beryllium. Arsenpersulfid, mit Beryllerdehydrat und Wasser digerirt, wird in kleiner Menge mit gelber Farbe gelöst, durch Säuren daraus wieder gefällt. Beryllerdesalze, mit Arsenpersulfid-Natrium versetzt, geben keinen Niederschlag.

Arsenpersulfid-Blei: $2\,PbS.AsS_5$ und $3\,PbS.AsS_5$ sind durch doppelte Zersetzung darstellbare Niederschläge, ersterer ist schwarzbraun, letzterer schön roth. Beim Trocknen werden jedoch beide ganz schwarz.

Arsenpersulfid-Calcium: $2\,CaS.AsS_5$, ist dem Baryumsalze in jeder Beziehung ähnlich. Beim Eindampfen gesteht es zu einem Syrup, der bei weiterer freiwilliger Verdunstung zu einer gelben undurch-

Digitized by Google

sichtigen, bei 60° ihr Wasser verlierenden Masse wird. An der Luft zieht sie Feuchtigkeit an, schwillt auf und löst sich von den Gefäfswänden. Das der Formel $3\,CaS.AsS_5$ entsprechende Salz bildet sich, wenn das vorhergehende mit überschüssigem Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium digerirt, oder wenn die Lösung des neutralen Salzes mit Alkohol versetzt wird, wo es sich je nach dem Wassergehalt als Pulver oder ölige Flüssigkeit abscheidet. Ein saures Salz ist nicht bekannt.

Arsenpersulfid-Cersesquisulfuret: $2\,Ce_2S_3.3\,AsS_5$, ist ein gelbweifser Niederschlag, der nicht ganz unlöslich in Wasser ist, daher bei grofser Verdünnung der Lösungen nicht erscheint.

Arsenpersulfid-Cersulfuret: $2\,CeS.AsS_5$ und $3\,CeS.AsS_5$. Durch doppelte Zersetzung zu erhaltende, schön gelbe, beim Trocknen etwas dunkler werdende Niederschläge.

Arsenpersulfid-Eisensesquisulfuret: $2\,Fe_2S_3.3\,AsS_5$. Bildet einen graugrünen, thonfarbigen, im Ueberschuss des Fällungsmittels mit sehr dunkler Farbe löslichen Niederschlag, der sich beim Trocknen unverändert erhält, in der Hitze leicht schmilzt, dabei Schwefel verliert und in das ebenfalls leicht schmelzbare Arsensulfidsalz übergeht.

Arsenpersulfid-Eisensulfuret: $2\,FeS.AsS_5$. Dunkelbrauner, im Ueberschuss des Fällungmittels löslicher Niederschlag, der sich beim Trocknen zersetzt, Rostfarbe annimmt und ein Gemisch des vorhergehenden Salzes mit Eisenoxyd ist.

Arsenpersulfid-Goldsesquisulfuret: $2\,Au_2S_3.3\,AsS_5$, ist in Wasser mit rothbrauner Farbe löslich. Fällt man die Goldlösung mit basisch Arsenpersulfid-Natrium, so erhält man einen braunen Niederschlag, der sich nicht auswaschen lässt, weil er auch in reinem Wasser löslich ist. Eisenvitriollösung giebt damit einen nicht näher untersuchten gelbbraunen Niederschlag.

Arsenpersulfid-Kalium: $2\,KS.AsS_5$, erhält man am besten durch Behandlung des entsprechenden Sauerstoffsalzes mit Schwefelwasserstoff und Abdampfung der Lösung unter der Luftpumpe. Es bleibt eine gelbe, zähe Masse. An der Luft wird sie erst flüssig, dann bilden sich darin farblose rhombische Tafeln. Vermischt man die concentrirte Lösung mit Alkohol, so wird sie milchig und setzt eine ölige Flüssigkeit ab, die in gelinder Wärme krystallinisch wird und die Zusammensetzung $3\,KS.AsS_5$ zeigt. In der Flüssigkeit bleibt eine weniger Schwefelkalium enthaltende Verbindung ($KS.AsS_5$) gelöst, beim Verdampfen setzt sie $AsS_{18}$ ab.

Löst man Arsenpersulfid bei gewöhnlicher Temperatur in Kaliumsulfhydrat und verdampft die Lösung an der Luft, so scheidet sich erst Schwefel, dann Arsenpersulfid ab, und die syrupartige, nachher zu einer gelben krystallinischen Masse gestehende Flüssigkeit ist ebenfalls das neutrale Arsenpersulfid-Kalium ($2\,KS.AsS_5$). Wird in die Lösung dieses Salzes Kohlensäure geleitet, oder saures arsensaures Kali durch Schwefelwasserstoff zerlegt, so bildet sich ein gelbes Pulver, dessen Zusammensetzung durch die Formel $KS.12\,AsS_5$ ausgedrückt werden kann.

Arsenpersulfid-Kobalt: $2\,CoS.AsS_5$. Ein brauner Niederschlag, der beim Ansammeln und Trocknen schwarz wird und in überschüssigem Arsenpersulfid-Natrium mit dunkler Farbe löslich ist.

Digitized by Google

Arsenpersulfid-Lithium: $2\,LS.AsS_5$, ist eine nicht krystallinische citrongelbe Masse, welche an der Luft Feuchtigkeit anzieht und in Wasser vollkommen löslich ist. Alkohol fällt aus dieser Lösung glänzende farblose Krystallschuppen des basischen Salzes $3\,LS.AsS_5$, welche in heifsem Wasser löslich sind und daraus beim Erkalten in 6seitigen Prismen, beim freiwilligen Verdunsten in 4seitigen Tafeln mit rhombischer Basis krystallisiren. Das saure Salz ist nur in der alkoholischen Lösung bekannt, es kann nicht durch Abdampfen erhalten werden, das Salz mit 12 Aeq. Arsenpersulfid wird wie das Kalisalz dargestellt.

Arsenpersulfid-Magnesium: $2\,MgS.AsS_5$, ist in Wasser in allen Verhältnissen löslich, trocknet zu einer etwas krystallinischen, gelblichen Masse ein, die an der Luft zerfliefst. Die Lösung wird durch Alkohol nicht gefällt, setzt man aber Schwefelwasserstoff-Schwefelmagnesium so lange zu, als noch Entwickelung von Schwefelwasserstoff stattfindet, verdampft die Lösung unter der Luftpumpe und kühlt ab, so erhält man strahlige, farblose, an der Luft feucht werdende Krystalle des basischen Salzes $3\,MgS.AsS_5$. Uebergiefst man dieselbe mit Alkohol, so wird neutrales Salz gelöst und ein basischeres, sehr wenig in Wasser lösliches Salz bleibt zurück, dieselbe Verbindung bildet sich beim Glühen des neutralen Salzes, indem ein Theil des Persulfids entweicht. Ein saures Salz scheint nicht zu existiren.

Arsenpersulfid-Mangan: $2\,MnS.AsS_5$, erhält man am besten durch Digestion von frischgefälltem Mangansulfuret mit Arsenpersulfid. Es löst sich, wenn viel Wasser zugesetzt wird, ganz auf, im entgegengesetzten Fall bleibt ein Theil als gelbes Pulver ungelöst. Die Lösung zersetzt sich beim Abdampfen an der Luft, lässt beim Zersetzen durch Säuren viel Schwefelarsen fallen und entwickelt viel Schwefelwasserstoff. Digerirt man kohlensaures Manganoxydul mit Arsenpersulfid, so erhält man, obwohl schwieriger, Arsenpersulfid-Mangan, aber beim Versetzen der Lösung mit Säure entweicht kein Schwefelwasserstoff. Die Lösungen der Manganoxydsalze werden durch neutrales Arsenpersulfid-Natrium nicht gefällt. Digerirt man das mit Schwefelmangan erhaltene gelbe Pulver mit Ammoniak, so zieht dies einen Theil des Persulfids aus und hinterlässt ein ziegelrothes, nach dem Trocknen blasser erscheinendes, unzersetzt an der Luft trockenbares Pulver, welches der Formel $3\,MgS.AsS_5$ entsprechend zusammengesetzt ist; wird es an der Luft stark erhitzt, oder an einer Stelle angezündet, so verbrennt es.

Arsenpersulfid-Natrium: $2\,NaS.AsS_5$. Wenn die wässerige Lösung von neutralem arsensauren Natron mit Schwefelwasserstoff behandelt, abgedampft und zuletzt bei gelinder Wärme eingetrocknet wird, so erhält man eine citronengelbe Masse, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht. Es schmilzt bei gelinder Wärme zu einer wenig gefärbten Masse in seinem gebundenen Wasser, welches dabei entweicht und erstarrt dann beim Erkalten wieder mit gelber Farbe. Wenn man die Lösung mit Alkohol versetzt, so fällt dieser weifse Krystallschuppen eines basischen Salzes: $3\,NaS.AsS_5 + 15$ aq., welches, wenn es gut ausgewaschen wurde, sich unverändert an der Luft erhält und aus seiner wässerigen Lösung in regelmäfsigen Krystallen anschiefst. Aus der siedenden Lösung setzen sich bei rascher Abkühlung lange, 6seitige, platte Prismen ab, bei freiwilligem Verdampfen oder sehr langsamer Abkühlung 4seitige Prismen



Digitized by Google

mit rhombischer Basis, bei einer unter dem Gefrierpunkt liegenden Temperatur bilden sich milchweifse, undurchsichtige Octaëder mit rhombischer Basis. Die durchsichtigen Krystalle sind gelblich und haben Diamantglanz. Ueber Schwefelsäure verlieren die Krystalle ihr Wasser nicht, wohl aber beim gelinden Erwärmen, wodurch sie ihre Form nicht ändern, aber milchweifs werden; stärker erhitzt, werden sie gelb, unter Entwickelung von etwas Schwefelwasserstoff. Beim Erhitzen in einer Retorte schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der das Wasser allmälig entweicht; das zurückbleibende Salz decrepitirt schwach unter Schwefelwasserstoffentwickelung, wird gelb und schmilzt bei höherer Temperatur zu einer rothen Flüssigkeit, die beim Erkalten gelb wird und sich ganz in Wasser löst.

In dem Alkohol, durch den man das basische Salz aus dem neutralen gefällt hat, ist das saure Salz ($NaS.AsS_3$) aufgelöst enthalten. Es kann aber daraus nicht in fester Form dargestellt werden. Beim Abdestilliren des Alkohols setzt sich häufig Arsensupersulfuret ($AsS_{18}$) in schönen Krystallschuppen ab.

Das mit Persulfid übersättigte Salz ($NaS.12\,AsS_5$) wird wie das entsprechende Kalisalz erhalten.

Arsenpersulfid-Natrium-Ammonium: $(3\,NH_4S.AsS_3) + (3\,NaS.AsS_5)$. Kann erhalten werden durch Vermischen der Lösungen beider basischen Salze mit warmem Alkohol und langsames Abkühlen, wobei es sich in kleinen 4seitigen Tafeln an den Gefäfswänden absetzt. Noch leichter gelingt die Darstellung, wenn man in der Lösung des basischen Natronsalzes in sehr wenig kaltem Wasser die richtige Menge Salmiak auflöst und freiwillig verdunsten lässt, worauf das Salz in 6seitigen gelblichen Prismen anschiefst, welche an der Luft unveränderlich und in Wasser viel löslicher sind als das Natronsalz. Bei der Destillation entweicht Schwefelammonium und etwas Wasser, Arsensulfid-Natrium bleibt zurück.

Die neutralen Salze, mit einander vermischt, trocknen zu einer gelben Masse ein.

Arsenpersulfid-Natrium-Kalium. Wenn die Lösungen der Arsenpersulfidsalze beider Alkalimetalle mit einander gemengt werden, so erhält man ein Doppelsalz, welches in sehr regelmäfsigen, schwach gelblichen, 4seitigen Tafeln krystallisirt.

Arsenpersulfid-Nickel. In Nickeloxydlösungen entsteht, wenn sie nicht sehr verdünnt sind, sogleich ein dunkelbrauner, beim Trocknen schwarz werdender Niederschlag, wenn sie mit neutralem oder basischem Arsenpersulfid-Natrium versetzt werden. Bei sehr verdünnten Lösungen zeigt sich zuerst nur eine gelbbraune Färbung, später erst der Niederschlag.

Arsenpersulfid-Platinbisulfuret: $PtS_2.AsS_5$. Arsenpersulfid-Natrium, sowohl basisches wie neutrales, fällt die Platinlösungen nicht, sondern färbt sie nur dunkelbraun. Eisenvitriol fällt daraus eine schwarzbraune Materie und die Lösung wird farblos.

Arsenpersulfid-Quecksilbersulfuret: $2\,HgS.AsS_5$. Sowohl durch basisches wie durch neutrales Arsensulfid-Natrium wird in Quecksilberchlorid ein dunkelgelber Niederschlag erhalten, der beim Trock-

Digitized by Google

nen seine Farbe behält. Er sublimirt unzersetzt und giebt ein zinnoberähnliches rothes Pulver.

Arsenpersulfid-Quecksilbersubsulfuret: $2Hg_2S.AsS_5$. Wird aus oxydfreien Lösungen mit schwarzer Farbe gefällt; war Oxyd vorhanden, so ist der Niederschlag braungelb und wird beim Trocknen dunkler. Bei der Destillation decrepitirt er heftig, Quecksilber entweicht, und bei höherer Temperatur sublimirt die vorher beschriebene Verbindung des Quecksilbersulfurets.

Arsenpersulfid-Silber: $2AgS.AsS_5$. Sowohl das neutrale wie das basische Salz wird aus Silberlösungen mit brauner, beim Trocknen schwarz werdender Farbe gefällt, der Niederschlag setzt und sammelt sich sehr langsam. Beim Erhitzen schmilzt er zu einer glänzenden Metallkugel, ohne dass etwas sublimirt. Sie ist geschmeidig und lässt sich daher nicht pulvern. An offener Luft erhitzt bleibt nur Schwefelsilber zurück.

Arsenpersulfid-Uransesquisulfuret: $2U_2S_3.AsS_5$. Ein schmutzig gelber Niederschlag, der des basischen Salzes ist etwas dunkler. In einem Ueberschuss des Fällungsmittels sind beide Niederschläge mit dunkelbrauner Farbe löslich.

Arsenpersulfid-Zink. Das neutrale Salz ist ein hellgelber, das basische ein noch blasser gelber Niederschlag, nach dem Trocknen erscheinen beide gleich pomeranzengelb.

Arsenpersulfid-Zirconium. Zirconerdelösungen werden sowohl durch das basische wie durch das neutrale Kalisalz niedergeschlagen, aber der Niederschlag bildet sich nicht sogleich, er ist nass citronengelb, wird beim Trocknen pomeranzenfarben. Säuren ziehen keine Zirconerde aus, so wenig wie dieselben Schwefelzirconium verändern.

Aufser diesen Salzen sind noch untersucht: die Antimonverbindung, welche einen brandgelben, leicht schmelzbaren Niederschlag bildet; Chromoxydsalze werden grün gefällt; die Cadmiumverbindung ist ein hellgelbes Pulver; das Strontiumsalz verhält sich wie das Baryumsalz, die Yttererdeverbindung wie die der Beryllerde. Sowohl die basische wie die neutrale Wismuthverbindung bilden dunkelbraune, im Ueberschuss des Fällungsmittels lösliche Niederschläge. Molybdänsäure wird durch Arsenpersulfid-Natrium nicht gefällt, auch Vanadoxyd nicht, aber die blaue Lösung wird entfärbt. *V.*

Arsenphosphor. Wenn man ein Gemenge aus gleichen Theilen Arsen und Phosphor in einem Kolben bis zum dunkeln Rothglühen erhitzt, so erhält man, nach Landgrebe, ein braunschwarzes Sublimat von milchigem Bruch. Es ist metallglänzend, beim Erhitzen an der Luft verbrennt zuerst der Phosphor, dann bildet sich arsenige Säure.

Nach Pelletier soll man auch eine Verbindung beider Körper als schwarzes Pulver erhalten, wenn man sie unter Wasser, oder wenn man arsenige Säure mit Phosphor unter Wasser erhitzt.

Wässerige Phosphorsäure löst arsenige Säure auf und liefert damit beim Verdampfen Krystallkörner. Beide Säuren lassen sich zu einem Glas zusammenschmelzen. *V.*

* Arsensaure Salze. Die Arsensäure ist eine weit stärkere



Digitized by Google

Säure als die arsenige Säure, daher ihre Salze auch weit charakteristischer sind und namentlich durch ihre Analogie mit den phosphorsauren Salzen grofses Interesse bieten. Die arsensauren Salze aller Sättigungsgrade schlagen Silberoxydlösungen braunroth nieder, nicht gelb, wie die arsenigsauren Salze. Es ist noch fraglich, ob die Arsensäure auch der Pyro- und Metaphosphorsäure analoge Modificationen besitzt. Die alkalischen Salze der Arsensäure, mit überschüssigem Salmiak erhitzt, verlieren ihren Arsengehalt vollständig und hinterlassen die reinen Chloralkalimetalle.

Arsensaures Ammoniumoyd, neutrales: $2\,NH_4O.AsO_5 + HO$, bildet sich bei der Sättigung concentrirter Arsensäure mit Ammoniak, bis sich ein Niederschlag zu zeigen beginnt, und schiefst bei freiwilliger Verdampfung in grofsen rhombisch-prismatischen Krystallen an, deren Lösung alkalisch reagirt. An der Luft verwittern die Krystalle, indem die Hälfte des Ammoniaks, aber kein Wasser weggeht. Beim Erhitzen zerlegt es sich in metallisches Arsen, Ammoniak, Wasser und Stickgas.

Arsensaures Ammoniumoxyd, saures: $NH_4O.AsO_5 + 2\,HO$, entsteht bei unvollständiger Sättigung der Säure mit Ammoniak. Es ist zerfliefslich und sehr löslich in Wasser, schiefst aus der Lösung bei freiwilliger Verdampfung in quadratoctaëdrischen Krystallen an. Beim Erhitzen zerlegt es sich in arsenige Säure, metallisches Arsen, Wasser und Stickgas. Die Lösung reagirt sehr sauer.

Arsensaures Ammoniumoxyd, basisches: $3\,NH_4O.AsO_5$, scheidet sich bei der Uebersättigung starker Arsensäurelösung mit Ammoniak als schwer lösliches Pulver ab, bei schwachem Erwärmen geht es schnell in das neutrale Salz über.

Arsensaurer Baryt, neutraler: $2\,BaO.AsO_5 + 4\,HO$, wird erhalten, wenn man eine Lösung von krystallisirtem arsensauren Natron in eine Chlorbaryumlösung tropft, welche letztere aber im Ueberschuss vorhanden bleiben muss. Der anfangs entstehende Niederschlag verschwindet bald und die neutrale Verbindung setzt sich schuppig krystallinisch ab. Gieſst man umgekehrt die Chlorbaryumlösung in das Natronsalz, so erhält man ein Gemenge von basischem und neutralem Barytsalz und die Lösung enthält sauren arsensauren Baryt.

Arsensaurer Baryt, saurer: $BaO.AsO_5 + 2\,HO$, entsteht, wenn man zu Arsensäure so lange Barytwasser setzt, bis ein Niederschlag sich zu zeigen beginnt. Das Salz ist leicht in Wasser löslich und kann in Krystallen erhalten werden. Am besten stellt man dies Salz dar durch Auflösen des neutralen Salzes in Arsensäure, woraus es beim Verdunsten anschiefst. Wendet man einen sehr grofsen Ueberschuss der Säure zur Lösung an und verdunstet auf dem Sandbad bis fast zur Trockne, so bleibt beim Wiederauflösen der Masse ein weifses Pulver zurück, nach der Formel $BaO.2\,AsO_5 + 4\,HO$ zusammengesetzt. Die Krystalle des einfach sauren Salzes werden schon durch kaltes Wasser, dieses Salzpulver aber kaum durch kochendes Wasser zerlegt (Setterberg).

Arsensaurer Baryt, basischer: $3\,BaO.AsO_5$, wird durch Fällung von Arsensäure mit überschüssigem Barytwasser erhalten als

Digitized by Google

weifses, in Wasser fast unlösliches Pulver. Am reinsten stellt man es dar durch Fällung des basischen Natronsalzes mit Chlorbaryum.

Arsensaures Baryt-Ammoniumoxyd: $(2\,BaO, \dot{N}H_4O).AsO_5 + \dot{H}O$, wird, nach Baumann, bereitet, indem man das neutrale Barytsalz mit Ammoniak vermischt und so lange stehen lässt, bis der Niederschlag, der anfangs voluminös flockig ist, krystallinisch geworden.

Arsensaures Bleioxyd, neutrales: $2\,PbO.AsO_5$, fällt nieder, wenn salpetersaure Bleioxydlösung mit Arsensäure oder mit einer unzulänglichen Menge von neutralem arsensauren Ammoniak, Kali oder Natronsalz versetzt wird. Es ist ein weifses krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser und Essigsäure, löslich in Salz- und Salpetersäure. Es ist zu einer undurchsichtigen Masse schmelzbar.

Arsensaures Bleioxyd, basisches: $3\,Pb.AsO_5$. Fällt nieder, wenn man Bleisalzlösungen in überschüssiges, neutrales, arsensaures Natron tröpfelt, oder das neutrale Bleisalz mit Ammoniak digerirt. Beim Erhitzen wird es jedesmal gelb, schmilzt nicht, sondern backt nur zusammen. Es ist weder in Ammoniak noch in Ammoniaksalzen löslich.

Arsensaures Ceroxydul: $2\,CeO.AsO_5$, ist ein unlösliches, weifses Pulver, das sich in Arsensäure als saures Salz auflöst und zu einer glasartigen Masse eintrocknet.

Arsensaures Chromoxyd. Die Chromoxydsalze werden durch arsensaures Kali apfelgrün gefällt.

Arsensaures Eisenoxyd: $2\,Fe_2O_3.3\,AsO_5 + 12\,\dot{H}O$. Wird durch Fällen von Eisenchlorid mit neutralem arsensauren Natron erhalten als weifses, beim Erhitzen roth werdendes Pulver, wobei es sein Wasser verliert. Beim Glühen zeigt es eine schwache Feuererscheinung und nimmt dann eine mehr gelbliche Farbe an.

Uebergiefst man das noch feuchte Salz mit Ammoniak, so löst es sich sogleich, war es getrocknet, nur nach längerer Digestion. Bei freiwilliger Verdunstung entweicht das überschüssige Ammoniak und Wasser, und es bleibt eine rubinrothe, durchsichtige Masse zurück, die von Ammoniak gelöst, von Wasser theilweise zersetzt wird. Aus dieser Lösung wird durch Ferrocyankalium erst beim Zusatz einer Säure Berliner Blau gefällt. Oxydirt man das neutrale Oxydulsalz mit Salpetersäure und setzt überschüssiges Ammoniak hinzu, so fällt ein in Ammoniak nicht löslicher Niederschlag, der auf 1 Aeq. Arsensäure 1 Aeq. Eisenoxyd enthält. Kalilauge entzieht ihm einen Theil der Säure, selbst bei grofsem Ueberschuss nur 7 Procent Arsensäure bleiben mit 79 Thln. Eisenoxyd vereinigt. Erhitzt man dies Salz zum Glühen, so entsteht eine sehr lebhafte Feuererscheinung, ohne dass Arsensäure entweicht.

Eisensinter nennt man ein natürlich vorkommendes, nach der Formel $2\,Fe_2O_3.AsO_5 + 12\,\dot{H}O$ zusammengesetztes arsensaures Eisenoxyd. Die Zusammensetzung des Scorodits entspricht der Formel $Fe_2O_3.AsO_5 + 4\,\dot{H}O$, die des Würfelerzes der Formel $3\,FeO.AsO_5 + 2\,(3\,Fe_2O_3.AsO_5) + 36\,\dot{H}O$.

Arsensaures Eisenoxydul fällt als weifses Pulver nieder, welches an der Luft schmutzig grün wird, indem ein Doppelsalz von Oxydul und Oxyd entsteht.

Digitized by Google

Arsensaures Iridiumoxyd wird erhalten durch Fällung von Chloriridium mit arsensaurem Natron. Beim Erwärmen bildet sich ein brauner Niederschlag.

Arsensaures Kali, neutrales: $2\,KO.AsO_5$, erhält man durch Sättigen von Arsensäure mit Kali als eine nicht krystallisirende, zerfliefsende Salzmasse. Es bildet sich auch, wenn arsenige Säure mit Kalihydrat zusammengeschmolzen wird; auf Kosten des Hydratwassers oxydirt sich die Säure und Wasserstoff entweicht, zuletzt scheidet sich bisweilen metallisches Arsen ab, weshalb das Schmelzen nicht in Metallgefäfsen vorgenommen werden darf.

Arsensaures Kali, saures: $KO.AsO_5 + 2\,HO$ (Macquer's arsenikalisches Mittelsalz) bereitet man nach der alten Vorschrift durch Erhitzen von gleichen Theilen Salpeter und arseniger Säure, Lösen der Masse in Wasser und Abdampfen zur Krystallisation. Beim Abdampfen eines auf Pflanzenfarben neutral reagirenden Gemisches von Kalilauge und Arsensäure krystallisirt dieses Salz, während das neutrale gelöst bleibt. Die Röthung, welche die Lösung dieses Salzes bei blauem Lackmuspapier hervorbringt, verschwindet beim Trocknen. Es schmeckt dem Salpeter ähnlich. Verliert selbst bei 288° nur wenig Wasser. In höherer Temperatur schmilzt es unter Wasserverlust und erstarrt beim Erkalten zu einer glasigen, zerspringenden Masse. Die Krystalle lösen sich bei + 6° in 5,3 Thln. Wasser, in heifsem sind sie noch viel löslicher, nicht in Weingeist. Die Lösung fällt die alkalischen Erdsalze nicht.

Arsensaures Kali, basisches: $3\,KO.AsO_5$. Wässerige Arsensäure oder das neutrale Salz, mit Kalilauge versetzt und stark abgedampft, liefert dieses Salz in kleinen an der Luft schnell zerfliefsenden Nadeln.

Arsensaurer Kalk, neutraler: $2\,CaO.AsO_5 + 6\,HO$. In der Natur vorkommend als Pharmakolith. Wird wie das Barytsalz erhalten. Das saure Salz ist löslich, das basische unlöslich in Wasser. Das letztere erhält man durch Fällung des vorhergehenden mit Ammoniak.

Arsensaures Kalkerde-Ammoniumoxyd: $(2\,CaO, NH_4O).AsO_5 + 13\,HO$, erhält man, nach Wach, beim Vermischen heifser Lösungen von Arsensäure in überschüssigem Ammoniak mit salpetersaurer Kalkerde. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in treppenförmig übereinander gelagerten Tafeln. Vermischt man die Lösungen kalt, so schlägt sich die Verbindung sogleich pulverförmig nieder. Ist zugleich arsenige Säure vorhanden, so bleibt diese gelöst.

Wenn man aber neutralen arsensauren Kalk in Salpetersäure löst und durch etwas überschüssiges Ammoniak niederschlägt, so erhält man, nach Baumann, einen flockigen Niederschlag, der bald nadelförmig krystallinisch wird und dessen Zusammensetzung durch die Formel $(CaO, NH_4O, HO).AsO_5$ ausgedrückt wird. Setzt man so viel Ammoniak hinzu, dass nur ein kleiner Theil des Salzes ausgefällt wird, so liefert die in einer Flasche der Ruhe überlassene Flüssigkeit Krystalle, welche dem regulären Systeme angehören, aber dieselbe Zusammensetzung wie das nadelförmige Salz besitzen. Es ist also dimorph.

Arsensaures Kobaltoxyd bereitet man durch Fällung einer

Digitized by Google

Lösung von Kobaltoxydhydrat in Essigsäure mit arsensaurem Alkali. Es ist ein brauner Niederschlag.

Arsensaures Kobaltoxydul. Die neutrale Verbindung ist nicht bekannt. Das saure Salz erhält man durch Verdunsten der Lösung von Kobaltoxydulhydrat in überschüssiger Arsensäure, im luftleeren Raume; die basische, nach der Formel $3\,CoO.AsO_5 + 8\,HO$ (Kersten)[1]) zusammengesetzte Verbindung kommt in der Natur als Kobaltblüthe krystallisirt vor. Nach Buchholz enthält es nur 6 Aeq. Wasser. Künstlich erhält man sie als röthliches Pulver durch Fällung eines löslichen Kobaltsalzes mit basisch arsensaurem Natron.

Unter dem Namen *Chaux métallique* ist ein basisch arsensaures Kobaltoxydul im Handel, welches aus der Lösung des Kobaltglanzes in Salpetersäure erhalten wird. Man setzt so lange kohlensaures Kali zu, als noch weifses arsensaures Eisenoxyd dadurch gefällt wird, filtrirt und schlägt durch weiteren Zusatz des Fällungsmittels das arsensaure Kobaltoxydul nieder. Die Verbindung ist in Ammoniak mit blaurother, in Salzsäure mit rother Farbe löslich. Kaustisches Kali zieht die Arsensäure aus und hinterlässt blaues Oxydul, welches mit 1—2 Thln. reiner Thonerde geglüht eine schöne blaue Farbe giebt. Durch Glühen wird sie etwas dunkler, aber nicht zerlegt.

Auf trockenem Wege bereitet man dasselbe Salz durch Schmelzen von Glanzkobalt mit seinem doppelten Gewicht Potasche und etwas Quarzsand. Es setzt sich ein Regulus von Arsenkobalt ab, den man nochmals gepulvert mit Potasche schmilzt, wobei eine zur Smaltefabrikation taugliche Schlacke und ein reiner Regulus von Arsenkobalt erhalten wird, der durch vorsichtiges Rösten die gewünschte ebenfalls als *Chaux métallique* verkaufte Verbindung von Kobaltoxydul mit Arsensäure liefert.

Arsensaures Kupferoxyd, basisches, erhält man durch Fällung von Kupfervitriollösung mit arsensaurem Alkali als grünes Pulver, wobei die Lösung alkalisch wird. Es ist nicht in Wasser, aber in freien starken Säuren und in Ammoniak löslich. Versetzt man die Flüssigkeit nebst dem Niederschlag mit so viel Salmiakgeist, dass sich letzterer wieder löst, und überlässt die Mischung der freiwilligen Verdunstung, so krystallisirt arsensaures Kupferoxyd-Ammoniak: $CuO.AsO_5 + 3NH_4O + HO$ ein an der Luft beständiges, durch Sonnenlicht aber und eine Temperatur von 300° leicht zersetzbares Salz. Zuerst geht Ammoniak und Wasser fort, bei höherer Hitze sublimirt arsenige Säure.

Verschiedene basische arsensaure Kupferoxydhydrate kommen in der Natur vor: Euchroit: $4\,CuO.AsO_5 + 7\,HO$, Olivenit, dieselbe Verbindung, jedoch mit nur 1 Aeq. Wassergehalt, Linsenerz, ferner Kupferschaum: $5\,CuO.AsO_5 + 10\,HO$ und Erinit: $5\,CuO.AsO_5 + 2\,HO$.

Arsensaure Magnesia: $(2\,MgO, HO).AsO_5 + 14$ aq., bildet sich als weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag, wenn verdünnte Lösungen von 3 Thln. schwefelsaurer Magnesia und 5 Thln. neutralen arsensauren Natrons mit einander gemischt werden. Er ist in Salpetersäure leicht löslich, nachdem er aber stark roth geglüht worden ist, löst er sich nicht mehr in Säuren. Die Verbindung mit 1 Aeq. Basis ist

[1]) Annalen der Physik. Bd. 60, S. 266.

Digitized by Google

in Wasser leicht löslich und trocknet zu einer gummiartigen Masse ein. Die 3 Aeq. Basis enthaltende bildet sich durch Fällung des Bittersalzes mit dem entsprechenden Natronsalz, oder wenn man dies neutrale Salz längere Zeit in einer concentrirten Lösung von arsensaurem Natron kocht.

Arsensaure Ammoniak-Magnesia erhält man nach der Formel $(2\,MgO, NH_4O).AsO_5 + 12$ aq., wenn man Bittersalz in eine mit Ammoniak stark übersättigte Lösung von Arsensäure gießt, mit der Vorsicht, dass letztere nicht ganz ausgefällt wird.

Nach Levol [1]) entsteht durch Vermischen einer salmiakhaltigen Magnesialösung mit einer ammoniakalischen Lösung von arsensaurem Ammoniak die Verbindung: $(2\,MgO.NH_4O).AsO_5 + 10$ aq. in kleinen Krystallen. Sie ist in ammoniakhaltigem Wasser (gleich der correspondirenden phosphorsauren Verbindung) so schwer löslich, dass sie sich zur Bestimmung der Arseniksäure und Trennung der arsenigen Säure eignet. Sie verliert beim Glühen 44,28 Procent (Wasser und Ammoniak); $2\,MgO.AsO_5$ bleibt zurück.

In der Natur kommt als Pikropharmakolith eine der Formel $2\,CaO.AsO_5 + 3\,CaO.AsO_5 + 2\,MgO.AsO_5 + 3\,MgO.AsO_5 + 12\,HO$ entsprechende Kalk-Magnesiaverbindung vor.

Arsensaure Kali-Magnesia. Schmilzt man arsensaure Magnesia mit überschüssigem kohlensaurem Kali, so wird sie leicht und vollständig zerlegt, setzt man aber nur 1 Aeq. Kali zu, so bildet sich eine der Formel $(KO, 2\,MgO).AsO_5$ entsprechende Verbindung, die jedoch durch Wasser wieder zerlegt wird. Die entsprechende Natronverbindung entsteht mit Natron (H. Rose) [2]).

Arsensaures Manganoxydul: $2\,MnO.AsO_5$, wird am leichtesten durch Sättigen von Arsensäure mit frischgefälltem kohlensauren Oxydul erhalten. Es ist löslich in freier Arsensäure.

Arsensaures Manganoxydul-Ammoniak: $(2\,MnO, NH_4O).AsO_5 + 11\,HO$, erhält man, nach Otto, durch Vermischen heißer Lösungen von Arsensäure in überschüssigem Ammoniak und Manganchlorür, als anfangs schleimigen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag von weißer, etwas ins röthliche ziehender Farbe.

Arsensaures Molybdänoxydul ist ein grauer Niederschlag, der beim Vermischen von Molybdänchlorür mit arsensaurem Natron entsteht. Der zuerst sich bildende Niederschlag verschwindet anfangs, wird aber bei größerem Zusatz bleibend.

Arsensaure Molybdänsäure. Wenn man beide Säuren mit einander digerirt, so erhält man eine saure farblose Lösung und ein basisches, citronengelbes, in Wasser unlösliches Salz. Die farblose Lösung liefert, zur Syrupdicke abgedampft, farblose Krystalle, die mit Alkohol übergossen zuerst weiße Flocken bilden, sich aber allmälig lösen. Die weingeistige Lösung wird beim Abdampfen blau und liefert keine Krystalle mehr.

Arsensaures Natron, neutrales: $(2\,NaO, HO).AsO_5 +$

---

[1]) Annales de Chimie et de Phys. [3] T. XVII, pag. 501.
[2]) Annalen der Physik, Bd. 77, S. 288.

Digitized by Google

24 $\dot{H}O$, schiefst aus einer Lösung von Arsensäure, wenn man dieselbe ein wenig mit kohlensaurem Natron übersättigt, bei freiwilliger Verdampfung unter 18° C. in grofsen Krystallen an. Lässt man es aus concentrirteren Lösungen bei 20° und darüber krystallisiren, so bilden sich Krystalle von anderer Form mit nur 14 Aeq. Krystallwasser. Erstere verwittern sehr leicht an der Luft, letztere gar nicht. Bei 200° behalten sie noch 1 Aeq. Wasser zurück und verlieren nur die 24, resp. 14 Aeq. Sie schmelzen leicht in der Hitze, das Wasser entweicht und man erhält eine durchsichtige, glasähnliche Flüssigkeit, die erst nach längerer Zeit strahlig, seideglänzend erstarrt. Bei 0° soll ein Salz mit 27 Aeq. Wassergehalt krystallisiren (Setterberg).

Arsensaures Natron, saures: $NaO.AsO_5 + 4\dot{H}O$, bildet sich, wenn man kohlensaures Natron so lange mit Arsensäure versetzt, bis die Lösung durch Chlorbaryum nicht mehr gefällt wird; nach einiger Zeit schiefst das Salz in der Kälte an. Es ist noch leichter löslich als das neutrale, bildet grofse Krystalle. Beide Verbindungen sind mit den entsprechenden phosphorsauren vollkommen isomorph, aber durch Glühen können keine den pyro- und metaphosphorsauren Salzen entsprechende Modificationen erhalten werden.

Arsensaures Natron, basisches: $3\,NaO.AsO_5 + 24\,\dot{H}O$. Man glüht das neutrale Salz mit überschüssigem kohlensauren Natron, oder dampft die Lösungen beider stark ein. Aus der Mutterlauge krystallisirt dann das Salz fast vollständig, während das überschüssige Natron gelöst bleibt. Die Krystalle sind luftbeständig, schmecken alkalisch, schmelzen bei 86°, lösen sich in $3^1/_2$ Thl. Wasser, die Lösung, so wie das geglühte Salz ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an.

Arsensaures Natron-Kali: $(NaO,KO,\dot{H}O).AsO_5 + 16\,\dot{H}O$. Wird durch Neutralisation des sauren arsensauren Natronsalzes mit kohlensaurem Kali erhalten. Die Krystalle scheinen isomorph mit dem neutralen, 14 Aeq. Krystallwasser enthaltenden Natronsalze zu seyn, es ist deshalb auch vielleicht in diesem Salze nicht mehr Krystallwasser enthalten (L. Gmelin).

Arsensaures Natron mit schwefelsaurem Natron. Man kennt mehre Doppelverbindungen dieser Salze. Nach Mitscherlich entsteht bei Zusatz von 2 Aeq. Schwefelsäure zu der Lösung von 3 Aeq. neutralem arsensauren Natron eine der Formel $2\,(NaO.SO_3) + 4\,NaO.3\,AsO_5$ entstehende krystallisirende Verbindung, deren Lösung Lackmus schwach röthet, aber Curcuma noch bräunt. Nach Setterberg erhält man durch Auflösen äquivalenter Verhältnisse von schwefelsaurem Natron und arsensaurem Natron, so wie durch Erhitzen von wasserfreiem arsensauren Natron in einem Strom von schwefliger Säure, wobei die Hälfte der Arsensäure zu arseniger reducirt und verflüchtigt wird, und nachheriges Umkrystallisiren eine der Formel: $NaO.SO_3 + 2\,NaO.AsO_5$ entsprechende Verbindung, die an der Luft nicht fatiscirt und leichter als jedes der beiden Salze schmilzt.

Arsensaures Nickeloxyd, basisches, wird durch doppelte Zersetzung als apfelgrünes Krystallpulver erhalten, ist unlöslich in Wasser, löslich in Arsensäure, anderen starken Säuren und Ammoniak, aus letzter Lösung fällt Kalilauge arsenfreies Nickeloxydhydrat.

Digitized by Google

Arsensaures Palladiumoxyd soll als hellgelber Niederschlag gefällt werden, wenn man die Lösungen von arsensaurem Natron und neutralem salpetersauren Palladiumoxydul zusammen erwärmt.

Arsensaures Platinoxyd soll beim Vermischen von salpetersaurem Platinoxyd mit arsensaurem Natron als hellbraunes, in Salpetersäure lösliches Pulver erhalten werden.

Arsensaures Quecksilberoxyd. Wenn zu salpetersaurem Quecksilberoxyd Arsensäure, oder zu Quecksilberchlorid arsensaures Natron gesetzt wird, so entsteht ein in Arsensäure und Salpetersäure löslicher gelber Niederschlag. Auch wenn man trockene Arsensäure mit Quecksilber erhitzt, so erhält man gelbes arsensaures Quecksilberoxyd unter Entweichen von arseniger Säure.

Arsensaures Quecksilberoxydul, neutrales: $2\,Hg_2O.\,AsO_5 + 2\,HO$. Tropft man salpetersaures Quecksilberoxydul in eine concentrirte Lösung von Arsensäure, so entsteht ein weifser Niederschlag, der sich anfangs löst, bei Zusatz von mehr Quecksilberlösung aber bleibend wird. Beim Auswaschen bleibt er weifs, wird aber beim Trocknen roth. Setzt man zu der Quecksilberlösung Arsensäure oder arsensaures Natron, so bildet sich zuerst eine Doppelverbindung aus arsensaurem und salpetersaurem Quecksilberoxydul, welche aber, besonders in der Wärme, schnell zersetzt wird, und erst in gelb, orange, roth, und zuletzt ins Purpurrothe übergeht.

Diese Salze, in Salpetersäure gelöst, werden bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniak schwarz gefällt. Beim Erwärmen wird auch dieser Niederschlag roth.

Das arsensaure Quecksilberoxydul verliert beim Erhitzen erst Wasser, dann destillirt Quecksilber ab, und gelbes arsensaures Quecksilberoxyd bleibt zurück. Salpetersäure löst es in der Kälte unverändert auf, oxydirt es beim Kochen zu Oxydsalz. Salzsäure zerlegt es in freie Arsensäure und Quecksilberchlorür, kocht man den Niederschlag längere Zeit, so bildet sich Quecksilberchlorid, und Quecksilber wird abgeschieden (Simon). Es löst sich in wenig salpetersaurem Ammoniak und scheidet sich daraus in schönen rothen, kleinen Krystallen ab. In Wasser, Alkohol und Essigsäure ist es unlöslich.

Arsensaures Quecksilberoxydul, saures: $Hg_2O.AsO_5$. Wenn Quecksilberoxydul oder das neutrale Salz mit Arsensäure zur Trockne verdampft, die Masse mit Wasser ausgewaschen und im Wasserbade getrocknet wird, so erhält man ein weifses Pulver, welches in kalter Salpetersäure nicht leicht löslich ist, Ammoniak fällt daraus beim Erwärmen das neutrale Salz. Gegen Salzsäure und kochende Salpetersäure verhält es sich wie dieses. Durch vorsichtiges Versetzen mit Kalilauge wird ihm die Hälfte der Arsensäure entzogen. Beim Erhitzen liefert es unter Quecksilberverflüchtigung neutrales, gelbes arsensaures Oxyd. Ein Doppelsalz von arsensaurem und salpetersaurem Quecksilberoxydul, der Formel $2\,Hg_2O.\,AsO_5 + Hg_2O.NO_5$ entsprechend, wird erhalten, wenn man auf eine concentrirte Lösung von arsensaurem Quecksilberoxydul in ziemlich starker Salpetersäure vorsichtig ein gleiches Vol. Wasser und dann eben so viel Ammoniak gieſst, ohne sie zu vermischen. Es bilden sich allmälig weifse Warzen und Nadeln des Doppelsalzes. Wenn man die salpeter-

Digitized by Google

saure Lösung des Quecksilberoxyduls mit sehr wenig Arsensäure versetzt, so erhält man die Verbindung in Pulverform.

Arsensaures Rhodiumoxyd. Wenn Natrium-Rhodiumchlorid mit einer Lösung von arsensaurem Natron erwärmt wird, so bildet sich ein gelblich weifser Niederschlag.

Arsensaures Silberoxyd, basisches: $3\,AgO.AsO_5$. Auf nassem Wege ist keine andere Verbindung des Silberoxyds mit der Arsensäure zu erhalten, man mag salpetersaure Silberlösung mit Arsensäure oder einem ihrer alkalischen Salze mit verschiedenem Basengehalt anwenden. Die alkalischen Salze, welche 3 Aeq. Basis enthalten, fällen das Silber vollständig und die Flüssigkeit bleibt neutral, die weniger Alkali enthaltenden fällen es so wenig, wie freie Arsensäure, vollständig, weil die Flüssigkeit durch freie Salpetersäure sauer wird und darin das arsensaure Silberoxyd löslich ist. Es ist ein dunkel braunrother Niederschlag, der in der Hitze zu einem braunrothen Glase schmilzt, durch Salzsäure in Chlorsilber zerlegt wird, in Essigsäure, wässerigem Ammoniak und beim Erwärmen in schwefelsaurem, salpetersaurem und bernsteinsaurem Ammoniak löslich ist.

Schmilzt man aber 1 Aeq. Wasser enthaltende Arsensäure mit 2 Aeq. salpetersaurem Silberoxyd zusammen, bis alle Salpetersäure verjagt ist, so erhält man ein fast durchsichtiges gelbes Glas. Gieſst man Wasser darauf, so zersetzt es sich und das braune basische Salz bleibt zurück. Wird dieses in kochender Salpetersäure aufgelöst und bis zur theilweisen Verdunstung der Salpetersäure gekocht, so setzen sich beim Erkalten kleine schwarze Krystalle des basischen Salzes ab. Aus der syrupdicken Mutterlauge schieſst bei gelindem Verdunsten ein Doppelsalz von salpeter- und arsensaurem Silberoxyd an, welches aber durch Wasser sogleich zersetzt wird, unter Abscheidung von braunem basischen Salz. Löst man das basische Salz in freier Arsensäure, so schieſst daraus beim Verdunsten ein saures, nach der Formel: $AgO.AsO_5 + 2\,HO$ zusammengesetztes Salz an. Sowohl das Salz wie die Mutterlauge geben das basische braune Salz, so wie sie mit Wasser in Berührung kommen.

Das basische Salz mit Schwefelsäure übergossen, liefert beim Abdunsten des Ueberschusses ein nach der Formel: $2\,AgO.AsO_5 + AgO.SO_3$ zusammengesetztes Doppelsalz, welches sowohl durch Wasser, als auch durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt wird (Setterberg).

Arsensaurer Strontian. Wird erhalten und verhält sich wie das Baryterdesalz. Wenn man das Salz in Salpetersäure löst und durch überschüssiges Ammoniak fällt, so wird der flockige Niederschlag in der Flüssigkeit bald krystallinisch und entspricht der Formel: $(2\,SrO, NH_4O), AsO_5 + HO$.

Arsensaure Thonerde: $2\,Al_2O_3.3\,AsO_5$. Ein durch doppelte Zersetzung entstehender weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag, der sich in der freien Säure leicht löst, und bei deren Verdampfen zu einer glasähnlichen Masse wird.

Arsensaure Thorerde wird durch doppelte Zersetzung als weifser, flockiger, in Wasser und wässeriger Säure unlöslicher Niederschlag erhalten.

Arsensaures Titanoxyd. Arsensäure schlägt aus Titanoxyd-

Digitized by Google

lösungen weifse Flocken nieder, die zu glasartigen Massen eintrocknen und sowohl in freier Titansäure, als auch in freier Arsensäure löslich sind.

Arsensaures Uranoxyd: $2\,U_2O_3.AsO_5 + 9\,HO$, bildet sich, wenn man essigsaures Uranoxyd durch Arsensäure, oder salpetersaures durch das entsprechende Natronsalz fällt. Es ist ein gelber Niederschlag, der bei 120° 8 Aeq. Wasser verliert. Versetzt man aber die salpetersaure Uranoxydlösung mit basischem Natronsalz, so erhält man ein natronhaltiges, blassgelbes, unlösliches Salz, der Formel $(NaO, 2\,U_2O_3).AsO_5 + 5\,HO$ entsprechend. Kocht man das neutrale gelbe Salz mit basisch essigsaurer Kupferoxydlösung, wie man sie erhält durch Digestion von Grünspan mit Wasser, so wird es grünlich und besitzt die Zusammensetzung $(CuO, 2\,U_2O_3).AsO_5 + 8\,HO$ (Werther).

Arsensaures Uranoxydul: $2\,UO.AsO_5 + 4\,HO$. Ein grüner Niederschlag aus Uranchlorid durch das Natronsalz zu erhalten. Er ist löslich in Salzsäure, Kalilauge entzieht ihm die Säure, beim Glühen entweicht ein Theil der Säure als arsenige Säure und es bildet sich Oxyd. Die salzsaure Lösung liefert durch Versetzen mit überschüssigem Ammoniak einen sehr voluminösen grünen Niederschlag, der 3 Aeq. Uranoxydul auf 1 Aeq. Arsensäure enthält.

Arsensaures Vanadiumoxyd. Eine Auflösung von Vanadiumoxydhydrat in überschüssiger Arsensäure liefert beim Abdampfen eine Rinde von hellblauen Krystallkörnern. Das Salz kann abgewaschen werden, es löst sich so langsam auf, dass es fast unlöslich erscheint. Es ist leicht löslich in Salzsäure und enthält 1 Aeq. Vanadiumoxyd auf 1 Aeq. Arsensäure. Ein basischeres Salz in Form einer syrupartigen Masse, gemischt mit Krystallen des vorhergehenden, wird durch Abdampfen einer mit Vanadiumoxyd gesättigten Lösung von Arsensäure erhalten. Wird die Lösung der krystallinischen Verbindung in Salpetersäure abgedampft, bis sich salpetrige Säure entwickelt, so setzt sich ein gelbes Pulver ab, welches aus arsensaurer Vanadinsäure, der Formel $2\,VO_3 + 3\,AsO_5$ entsprechend, zusammengesetzt ist.

Arsensaures Wismuthoxyd: $2\,Bi_2O_3.3\,AsO_5$. Durch Fällung von salpetersaurer Wismuthlösung mit Arsensäure bildet sich ein weifser pulvriger Niederschlag, der in Salpetersäure und Wasser unlöslich, in Salzsäure leicht löslich ist.

Arsensaure Yttererde, neutrale, erhält man durch doppelte Zersetzung als ein weifses, schweres Pulver, leicht in Salpetersäure löslich und daraus beim Abdampfen sich in Krystallrinden abscheidend. Durch Uebersättigen der Lösung mit Ammoniak wird basisches Salz gefällt. In einem Ueberschuss von Arsensäure ist die Yttererde löslich, aber beim Erhitzen fällt das neutrale Salz nieder.

Arsensaures Zinnoxydul? Zinnchlorür wird durch Arsensäure weifs gefällt, eben so essigsaure Oxydullösung. Zinn mit wässeriger Arsensäure erwärmt, bildet unter Wasserstoffentwickelung eine gallertartige Masse.

Arsensaures Zinkoxyd. Durch doppelte Zersetzung oder Fällung des essigsauren Salzes mit Arsensäure als weifser Niederschlag zu erhalten. Er löst sich in überschüssiger Arsensäure und krystallisirt

Digitized by Google

beim Verdampfen in cubischen Krystallen als saures Salz. Zink löst sich in wässeriger Arsensäure unter Wasserstoffentwickelung und Bildung von festem braunen Arsenwasserstoff. Schmilzt man Zink und Arsensäure zusammen, so wird viel Arsen unter schwacher Detonation reducirt.

Arsensaure Zirkonerde. Ein weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag, durch doppelte Zersetzung zu erhalten. *V.*

Arsenschwefelsäure: $HO.AsS_2O_3$. Wenn durch eine kalt gesättigte Lösung von neutralem arsensauren Kali ein rascher Strom von Schwefelwasserstoff geleitet wird, so wird die Lösung zuerst gelb, dann setzt sich etwas Arsenpersulfid ab und zuletzt ein Salz in farblosen Krystallen. Hat sich dasselbe in einiger Menge gebildet, so fügt man der Flüssigkeit etwas Kalilauge zu und fährt mit dem Einleiten von Schwefelwasserstoff fort, wodurch die Menge des Salzes noch etwas vermehrt wird. Man spült mit der Mutterlauge das meiste Schwefelarsen ab und wäscht das Salz mit sehr kleinen Mengen Wasser, presst und trocknet es unter der Luftpumpe. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $KO.AsS_2O_3 + 2HO$ $(= KO.As\left\{\begin{matrix}S_2\\O_3\end{matrix}\right. + 2HO)$. Das trockene Salz verändert sich nicht an der Luft, bei 170° verliert es seinen ganzen Wassergehalt, bei höherer Temperatur erst schmilzt es und zersetzt sich, indem zuerst Schwefelarsen, dann Metall sich verflüchtigt.

Es ist wenig löslich in Wasser, das aufgelöste aber zersetzt sich bald, namentlich bei der Siedhitze, indem Schwefelwasserstoff entweicht und reiner Schwefel niederfällt, setzt man dann Salzsäure hinzu, so fällt Schwefelarsen nieder, wird aber das unzersetzte Salz mit Salzsäure behandelt, so scheidet sich aller Schwefel frei von Arsen ab und das Filtrat enthält arsenige Säure.

Die frische Salzlösung wird durch Bleisalze weifs gefällt, es tritt aber bald Zersetzung ein und der Niederschlag wird schwarz. Filtrirt man ihn sogleich ab und versetzt ihn mit verdünnter, unzulänglicher Schwefelsäure, so erhält man eine stark saure Flüssigkeit, welche Barytsalze nicht fällt, sich aber unter Schwefelabscheidung bald zersetzt (Bouquet und Cloez) [1]. *V.*

Arsensuboxyd: $AsO$, ist ein schwarzes Pulver, welches sich bei der Berührung des bei niedriger Temperatur sublimirten und condensirten Arsens mit der Luft bildet (s. Arsen, Suppl.). Es wird auch bei der Bereitung des Arsens als zuerst sublimirendes Product erhalten. Durch Erhitzen für sich zerfällt es in arsenige Säure, welche zuletzt sublimirt, und metallisches Arsen. Kochende Salzsäure scheidet ebenfalls Metall ab. Lange in lufthaltigem Wasser liegend, oxydirt es sich zu arseniger Säure. Es bildet sich deshalb auch stets arsenige Säure, wenn Arsen unter lufthaltigem Wasser aufbewahrt wird, und nicht Arsensuboxyd. *V.*

Arsensulfidsalze, Sulfarsenite. (Berzelius.) Das Allgemeine über diese Gruppe von Verbindungen ist bereits Bd. I, S. 514

[1] Annales de Chimie et de Phys. [3] T. XIII, pag. 44.

Digitized by Google

und S. 513, Art. Arsensulfid, Verhalten zu alkalischen Metalloxyden, abgehandelt, hier sollen noch die Eigenschaften und Darstellungsweisen der einzelnen Salze näher beschrieben werden, deren Kenntniss fast allein den Untersuchungen von Berzelius[1]) zu verdanken ist.

Arsensulfid-Ammonium: $2\,NH_4S.AsS_3$, erhält man durch Auflösung von Arsensulfid in Schwefelammonium oder kaustischem Ammoniak. Beim Abdampfen zersetzen sich die Lösungen, mit Weingeist versetzt geben sie einen weifsen krystallinischen Niederschlag, der jedoch sehr schnell braun wird. Versetzt man sie vorher mit Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, so scheiden sich federartige, weifse Krystalle ab, von basischem Salz: $3\,NH_4S.AsS_3$.

Arsensulfid absorbirt im feingeriebenen Zustand $6\frac{1}{2}$ Procent. Ammoniakgas, verliert es jedoch wieder schnell an der Luft.

Arsensulfid-Baryum: $2\,BaS.AsS_3$, entsteht durch Lösung von Arsensulfid in Schwefelwasserstoff-Schwefelbaryum bei gewöhnlicher Temperatur, bis aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist. Die Flüssigkeit dampft zu einer gummiähnlichen, nach dem Austrocknen rothbraunen, in Wasser völlig löslichen Masse ein. Versetzt man die Lösung mit Weingeist, so fällt ein basisches Salz in krystallinischen Flocken nieder, dasselbe erhält man durch Behandlung einer Lösung von Arsensulfid mit überschüssigem Schwefelbaryum ($3\,BaS.AsS_3$).

Arsensulfid-Beryllium: $2\,Be_2S_3.3\,AsS_3$. Neutrale Beryllerdesalze fällen aus der mit Arsensulfid gesättigten Lösung von Schwefelnatrium dies Salz als gelben Niederschlag, ohne dass Schwefelwasserstoff entweicht, Säuren entwickeln daraus nur wenig Schwefelwasserstoff und Ammoniak lässt reine Beryllerde zurück.

Arsensulfid-Blei: $2\,PbS.AsS_3$, ist ein rothbrauner, beim Trocknen schwarz werdender Niederschlag, der leicht zu einer spröden, metallisch erscheinenden Masse schmilzt, von glänzend grauem krystallinischen Bruch und grauem Pulver.

Arsensulfid-Calcium: $2\,CaS.AsS_3$, erhält man am besten durch Digestion von Arsensulfid mit Kalkmilch. Die sich bildende arsenigsaure Kalkerde bleibt ungelöst, die farblose Lösung liefert bei freiwilligem Verdunsten federförmige Krystalle eines basischen Salzes $3\,CaS.AsS_3$, umgeben von einem braunen Syrup, der das andere Salz enthält. Wird dies mit mehr Arsensulfid digerirt, so wird es gelb und setzt braunes Pulver von Arsensulfür-Calcium ($CaS.AsS_2$) ab. Die Lösung des einen Ueberschuss an Schwefelcalcium enthaltenden Salzes, mit Alkohol versetzt, giebt einen weifsen Niederschlag von der Zusammensetzung $3\,CaS.AsS_3 + 15$ aq., die des Salzes mit Ueberschuss an Arsensulfid zwar auch eine weifse Fällung, aber der Niederschlag wird schnell braun.

Arsensulfid-Cersulfuret: $2\,CeS.AsS_3$. Die Ceroxydulsalze werden durch Arsensulfid-Natrium gelb gefällt. Die Farbe des Niederschlages nimmt beim Trocknen noch an Intensität zu. Er ist wenig löslich in Wasser, schmilzt beim anfangenden Glühen, wobei ein Theil des Arsensulfids verflüchtigt wird, zu einer im Fluss durchsichtigen

---

[1]) Dessen Lehrbuch d. Chemie, 5. Aufl. Bd. III, u. Annalen der Physik. Bd. VII.

Digitized by Google

Masse. Durch Rösten entweicht leicht alles Arsen und schwefelsaures Salz bleibt zurück.

Arsensulfid-Chromsesquisulfuret: $2\,Cr_2S_3 . 3\,AsS_3$. Durch doppelte Zersetzung zu erhaltender graugelber, beim Trocknen grüngelb werdender Niederschlag. Er schmilzt in der Hitze, wobei sich Arsensulfid verflüchtigt, zu einer glänzenden grauen Masse, aus der eine höhere Temperatur noch einen Theil des rückständigen Arsensulfids austreibt. An der Luft erhitzt, verbrennt der Rückstand unter Entwickelung von schwefliger und arseniger Säure zu Chromoxyd.

Arsensulfid-Eisensulfuret: $2\,FeS.AsS_3$, ist ein braunschwarzer Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Arsenpersulfid-Natriums mit braungelber Farbe auflöst; getrocknet erscheint er graubraun, zerrieben dunkel grünlich. Beim Erhitzen entwickelt sich schweflige Säure, Schwefelarsen und reines arsensaures Schwefeleisen bleiben zurück. Der getrocknete Niederschlag enthält stets Eisenoxyd, gemengt mit dem folgenden Salze.

Arsensulfid-Eisensesquisulfuret: $2\,Fe_2S_3 . 3\,AsS_3$, ist ein olivengrüner, ebenfalls im Ueberschuss des Fällungsmittels löslicher, trocken grün, nach dem Zerreiben schön gelbgrün erscheinender Niederschlag, der in der Hitze leicht schmilzt, bei Rothglühhitze sich zersetzt und reines arsenfreies Schwefeleisen hinterlässt.

Arsensulfid-Goldsesquisulfuret: $2\,AuS_3 . 3\,AsS_3$. Es ist ein gelber, beim Ansammeln dunkler, beim Trocknen fast schwarz werdender Niederschlag, der zerrieben ein gelbbraunes Pulver darstellt. Er giebt bei dunkler Rothglühhitze, wo er schmilzt, einen Theil des Sulfids ab, erstarrt zu einer durchsichtigen, gelbrothen, bei trockenem Zerreiben ein gelbbraunes Pulver gebenden Masse. Wird aber das Zerreiben unter Wasser fortgesetzt, so nimmt das Pulver Metallglanz an, wie von reducirtem Gold. Das Wasser löst dabei nichts auf. Erst bei vollkommener Weifsglühhitze verflüchtigt sich alles Schwefelarsen.

Arsensulfid-Kadmium: $2\,CdS.AsS_3$, bildet sich als gelber Niederschlag, wenn die Lösung von Kadmiumsalzen durch eine gesättigte Lösung von Arsensulfid in Schwefelammonium gefällt wird. Der Niederschlag wird beim Trocknen pomeranzengelb, in der Hitze wird er halbflüssig, ein Theil des Arsensulfids verdampft und es bleibt eine geschmolzene basischere Verbindung von grauer Farbe zurück.

Arsensulfid-Kalium: $2\,KS.AsS_3$. Wenn Arsenpersulfid-Kalium ($2\,KS.AsS_5$) in einer Retorte bis zur Verflüchtigung des überschüssigen Schwefels geschmolzen wird, so erhält man eine dunkel gefärbte, nach dem Erkalten gelbe Masse von angegebener Zusammensetzung. Bei Behandlung mit Wasser löst sich Arsenpersulfid-Kalium ($3\,KS.AsS_5$) auf, während Arsensulfür-Kalium zurückbleibt.

Wenn Arsensulfid bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium bis zur Entweichung alles Schwefelwasserstoffgases gelöst wird, so enthält die Lösung Arsensulfid-Kalium ($KS.2\,AsS_3$). Man kann sie ohne Zersetzung nicht verdampfen, indem sie dabei ein braunes Pulver fallen lässt, welches Arsensulfür-Kalium ($KS.AsS_2$) ist. Vermischt man die Lösung mit Alkohol, so bildet sich zuerst ein weifser

Digitized by Google

Niederschlag von einem mehr Schwefelkalium ($3\,KS.AsS_3$) enthaltenden Salze, es wird aber bald dunkelbraun, syrupartig und setzt Arsensubsulfuret ab.

Schmilzt man kohlensaures Kali in einer Retorte so lange mit Arsensulfid, bis der Ueberschuss abdestillirt ist, so bleibt eine Masse von der Zusammensetzung $KS.AsS_3$ zurück. Wasser zerlegt sie, wobei sich $KS.2\,AsS_3$ auflöst und eine rothe, noch mehr Arsensulfid enthaltende Verbindung ungelöst bleibt.

Arsensulfid-Kobalt: $2\,CoS.AsS_3$, ist ein dunkelbrauner Niederschlag, die Flüssigkeit hat anfangs dieselbe Farbe, klärt sich aber allmälig. Er wird beim Trocknen schwarz, ist löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels und giebt beim Glühen in verschlossenen Gefäfsen einen dem Kobaltglanz gleich zusammengesetzten Rückstand.

Arsensulfid-Lithium gleicht in jeder Beziehung den entsprechenden Natrium- und Kaliumsalzen.

Arsensulfid-Magnesium. Die wässerige Lösung wird beim Abdampfen hellbraun, eben so beim Abkühlen bis $-5^0$ und setzt etwas Arsensulfür-Magnesium als braunes Pulver ab, trocknet zu einer zähen, zuletzt fest werdenden Masse ein, die bis auf den geringen braunen Rückstand in Wasser löslich ist.

Arsensulfid-Mangan. Die mit Arsensulfid gesättigte Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium schlägt aus den löslichen Manganoxydullösungen ein hellrothes, beim Trocknen pomeranzengelb werdendes Pulver nieder. Beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen bleibt nach Verflüchtigung eines grofsen Theiles von Arsensulfid eine gelbgrüne Verbindung zurück, aus welcher Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung das Mangan auszieht und Arsensulfid zurücklässt.

Arsensulfid-Molybdän. Die salzsaure Lösung von Molybdänsäure giebt mit Arsensulfid-Natrium ein dunkelbraunes, beim Trocknen schwarz werdendes Pulver, welches beim Glühen unter Verlust von Arsensulfid und Schwefel Schwefelmolybdän ($MbS_2$) hinterlässt.

Arsensulfid-Natrium ist dem Kaliumsalz in jeder Beziehung ähnlich.

Arsensulfid-Nickel: $2\,NiS.AsS_3$. Schwarzer Niederschlag, der bei der Destillation leicht alles Sulfid verliert und gelben, zusammengesinterten Schwefelnickel hinterlässt.

Arsensulfid-Platinbisulfuret: $PtS_2.AsS_3$. Der sich bildende Niederschlag ist zuerst dunkelgelb, wird aber bald dunkelbraun, getrocknet ist er schwarz. Beim Erhitzen entweicht ein Theil des Arsensulfids, es bildet sich eine graue, metallisches Pulver gebende, leicht schmelzbare Masse, die noch Schwefel und Arsen enthält.

Arsensulfid-Quecksilbersulfuret: $2\,HgS.AsS_3$. Es bildet einen pomeranzenrothen flockigen Niederschlag, der bei Ueberschuss an Quecksilberchlorid weifs wird, bei Ueberschuss des Fällungsmittels aber seine Farbe behält. Er wird beim Trocknen dunkelbraun und zerreibt sich zu einem gelben Pulver; sublimirt ist es $HgS.AsS_3$, grau, metallglänzend, in dünnen Schichten durchscheinend, bei feinem Zerreiben ein gelbes Pulver liefernd.

Digitized by Google

Arsensulfid-Quecksilbersubsulfuret: $2\,Hg_2S\,.\,AsS_3$. Schwarzer Niederschlag, der nur dann graugrün erscheint, wenn die Lösung Oxyd enthielt. Bei der Destillation decrepitirt er explosionsartig, es destillirt Quecksilber ab und das neutrale Quecksilbersulfuretsalz sublimirt in schwarzen, metallglänzenden, undurchsichtigen Rinden, die beim Zerreiben ein rothes Pulver geben.

Arsensulfid-Silber: $2\,AgS\,.\,AsS_3$. Ein hellbrauner, zuerst durchsichtiger, beim Ansammeln schwarz werdender Niederschlag, der trocken erhitzt schmilzt und einen Theil des Sulfids sublimiren lässt. Die schwarze geschmolzene Masse giebt ein braunes Pulver. Wird saures Arsensulfid-Natrium durch eine gesättigte Lösung von Chlorsilber in Ammoniak gefällt, so bildet sich ein dunkelgelber Niederschlag, eine sehr basische Verbindung: $6\,AgS\,.\,AsS_3$.

Arsensulfid-Uransesquisulfuret: $2\,U_2S_3\,,AsS_3$. Ein schmutzig gelber Niederschlag, der beim Erhitzen schmilzt, einen Theil Sulfid verliert, und nach dem Weifsglühen eine graue poröse Masse hinterlässt, die nicht frei von Arsensulfid ist.

Arsensulfid-Wismuth: $2\,Bi_2S_3\,.\,3\,AsS_3$. Ein rothbrauner, beim Trocknen schwarz werdender Niederschlag. Durch Schmelzen erhält man eine graue metallglänzende krystallinische Masse, welche die basische Verbindung ist.

Arsensulfid-Zink: $2\,ZnS\,.\,AsS_3$. Scheidet sich als citronengelber Niederschlag ab; die darüber stehende Flüssigkeit bleibt farblos, beim Trocknen wird er blass pomeranzengelb. Bei der Destillation entweicht Sulfid, während eine zusammengesinterte basischere Verbindung zurückbleibt. Bei stärkerer Hitze bleibt nur reines Zinksulfuret.

Arsensulfid-Zinnsulfuret: $2\,SnS\,.\,AsS_3$. Dunkel rothbrauner Niederschlag, der unschmelzbar ist, aber einen Theil seines Sulfids in der Hitze verliert.

Arsensulfid-Zinnbisulfid: $SnS_2\,.\,AsS_3$. Ein schleimig gelber Niederschlag, der beim Trocknen pomeranzengelb wird.

Arsensulfid-Zirconium: $2\,Zr_2S_3\,.\,AsS_3$, pomeranzengelber Niederschlag, der nicht ganz unlöslich in dem Fällungsmittel ist. *V.*

## Arsensulfürsalze, Hyposulfarsenite. (Berzelius.)

Auch das Arsensulfür $AsS_2$ verbindet sich mit Basen zu den nachfolgenden Verbindungen, deren Kenntniss man ebenfalls Berzelius verdankt.

Arsensulfür-Ammonium. Bei längerer Aufbewahrung des neutralen Arsensulfid-Ammoniums in verschlossenen Flaschen setzen sich an die Wandungen des Gefäfses kleine dunkelbraune Körner ab, die bei dem Erwärmen Ammoniak entwickeln und die Verbindung des Arsens mit 2 Aeq. Schwefel enthalten. Diese Schwefelverbindung vermag Ammoniakgas zu absorbiren und färbt sich dadurch heller, verliert das Ammoniak aber wieder beim Liegen an der Luft.

Arsensulfür-Baryum wird durch Fällung von Chlorbaryum mit basischem Arsensulfür-Kalium erhalten. Es ist ein unlösliches rothbraunes Pulver.



Digitized by Google

Arsensulfür-Kalium. Wenn Arsensulfid mit einer mäfsig concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali gekocht wird, so löst sich ein grofser Theil auf. Die heifs filtrirte farblose Lösung setzt binnen 12 Stunden braunrothe Flocken von der Zusammensetzung $2\,KS.AsS_2$ ab, die man erst mit wenig kaltem Wasser abwäscht, bis sie gallertartig aufquellen, dann behandelt man sie mit mehr Wasser, worin sie sich mit dunkelrother Farbe als $3\,KS.AsS_2$ lösen. Beim Verdampfen gesteht die Lösung vor dem Eintrocknen zu einer rothen Gallerte. Auch nach dem völligen Trocknen ist die Masse in Wasser mit dunkelrother Farbe noch vollkommen löslich. Auf dem Filtrum bleibt bei der Lösung des basischen Salzes ein dunkelbraunes Pulver zurück, welches in Wasser unlöslich ist, die Zusammensetzung $KS.2\,AsS_2$ besitzt, in der Hitze leicht schmilzt und zu einer durchsichtigen dunkelrothen Masse erstarrt.

Das Arsensulfür-Calcium ist ein rothbraunes, die Magnesiumverbindung ein braunes, die Manganverbindung ein dunkelrothes Pulver. Die Natriumverbindung verhält sich vollkommen wie das Arsensulfür-Kalium. *V.*

* Arsenwasserstoff. Das zur Bereitung des Arsenwasserstoffs dienende Arsenzink bereitet man nach Soubeiran's Vorschrift am besten auf die Weise, dass man gleiche Theile fein granulirtes Zink und zerstofsenes Arsen in einer thönernen Retorte (oder einem bedeckten Tiegel) erhitzt. Bei der Vereinigung beider Metalle wird so viel Wärme frei, dass die Masse schmilzt. — Bei der Darstellung des Gases aus dieser Verbindung durch Uebergiefsen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Schwefelsäure mit 3 Thln. Wasser) in einem Gasentwickelungsapparat kann man bei der furchtbaren Giftigkeit desselben nicht genug Vorsicht anwenden, dass keine Gasblase frei in die Atmosphäre austritt. Durch Versäumen der nöthigen Vorsicht und Einathmen dieses Gases haben bereits mehrere Chemiker ihr Leben verloren.

Selbst bei — 110° wird der Arsenwasserstoff noch nicht fest. Zinn, Kalium, Natrium, in dem Gase erhitzt, verbinden sich mit dem Arsen und lassen reines Wasserstoffgas zurück. Die Salze derjenigen Metalle, welche von Säuren unter Wasserstoffentwickelung aufgelöst werden, erleiden, nach Soubeiran, keine Veränderung ihrer wässerigen Lösung, wenn Arsenwasserstoffgas hindurchgeleitet wird. Nach H. Rose ist der Niederschlag, welcher sich bildet, wenn das Gas durch überschüssige Quecksilberchloridlösung geleitet wird, eine unlösliche Verbindung von Arsenquecksilber und Quecksilberchlorid: $Hg_3As + 3\,HgCl$. Wird dieser Niederschlag, in Wasser vertheilt, mit Arsenwasserstoffgas geschüttelt, so wird alles Quecksilberchlorid zersetzt und es bleibt ein Arsenquecksilber, welches auf 1 Aeq. des ersteren 3 Aeq. des letzteren Metalles enthält.

Wird das Arsenwasserstoffgas über ein glühendes Metalloxyd geleitet, so wird dieses durch den Wasserstoff reducirt und das Arsen verbindet sich vollständig mit dem Metall. Es ist dies die leichteste Methode, das Arsen in einem Gase zu bestimmen, in dem es als Arsenwasserstoff enthalten ist; besonders ist hierzu glühendes Kupferoxyd geeignet. *V.*

Asafoetidaharz. Man zieht die Asafoetida mit Weingeist aus und destillirt den gröfsten Theil desselben ab. Dabei geht das ätherische Oel mit über, welches sich neben dem Harze in Auflösung befand. Die zurückbleibende concentrirte Solution des Harzes wird mit Wasser

Digitized by Google

vermischt, wodurch sich dasselbe als ein gelblichweifser, fast geruchloser Niederschlag abscheidet. An der Luft wird es bald rosenroth, wie man es an der rohen Asafötida öfters bemerkt, wenn sie längere Zeit dem Zutritt der Luft ausgesetzt gewesen. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Harz mit grüner Farbe gelöst und durch Wasser aus dieser Lösung in rothen Flocken wieder ausgeschieden. In einer Retorte erhitzt, verliert es erst das anhängende Wasser und etwas ätherisches Oel, schäumt dabei stark und entwickelt Schwefelwasserstoff. Nachdem alles Wasser übergegangen ist, siedet es ruhig und wird tiefbraun. Nunmehr gehen Oele über, welche nach einander grün, blau, violett und roth gefärbt sind und mehr oder minder aromatisch riechen. Kalilauge wird davon gefärbt und getrübt. Aus der violetten Fraction nimmt sie einen Körper auf, welcher sich an der Luft intensiv roth färbt. Wird die Kalilauge, welche zum Waschen der Oele gedient hat, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und destillirt, so geht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff eine milchige Flüssigkeit über, die etwas ätherisches Oel enthält. Letzteres ist schwerer als Wasser und reagirt sauer von einem Gehalt an Ameisensäure und Essigsäure. *Wp.*

**Asafoetida-Oel**[1]). Das ätherische Oel der Asafoetida gehört zu den schwefelhaltigen. Es wird am besten durch Destillation des Stinkasands mit Wasser aus gläsernen Apparaten gewonnen. So dargestellt und gehörig mit Chlorcalcium getrocknet, ist es zu allen weiteren Versuchen hinreichend rein. Destillirt man dasselbe aus Metallgefäfsen, so erleidet es eine theilweise Zersetzung, indem das Metall an der Oberfläche geschwefelt wird. Es muss dann rectificirt werden. Aber nicht allein die Art der Bereitung, sondern auch das Alter ist von Einfluss auf die Zusammensetzung des Oels. Nach Hlasiwetz lassen sich die Analysen so deuten, dass dasselbe ein wechselndes Gemenge von einer höhern und einer niedern Schwefelungsstufe eines und desselben Radikals ist.

| I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|
| In der Kupferblase destillirtes, rectificirtes Oel, gleich nach der Bereitung. | In der Kupferblase destillirtes Oel, von anderer Bereitung, nach einigem Stehen. | Im Glaskolben destillirtes Oel, gleich nach der Bereitung. | Im Glaskolben destillirtes Oel, ohne Kochen der Flüssigkeit für sich abgedunstet bei + 120°—130°. |
| $\left\{\begin{matrix} C_{12}H_{11}S_2 \\ C_{12}H_{11}S. \end{matrix}\right.$ | $\left\{\begin{matrix} 3\,(C_{12}H_{11}S_2) \\ C_{12}H_{11}S. \end{matrix}\right.$ | $\left\{\begin{matrix} 5\,(C_{12}H_{11}S_2) \\ 2\,(C_{12}H_{11}S). \end{matrix}\right.$ | $\left\{\begin{matrix} C_{12}H_{11}S_2 \\ 2\,(C_{12}H_{11}S). \end{matrix}\right.$ |

Das aus Glasgefäfsen bereitete Asafoetidaöl ist ein hellgelbes, dünnflüssiges Liquidum von penetrantem Geruch. Es schmeckt anfangs milde, hinterher kratzend und ist durch Kältemischungen weder ganz noch theilweise zum Erstarren zu bringen. Es wirkt nicht röthend auf die Haut, wie andere schwefelhaltige Oele. Sein Siedepunkt ist zwischen + 135° und 140°. Genau lässt er sich nicht bestimmen, weil das Oel fortwährend, auch schon in der Kälte, Schwefelwasserstoff entwickelt. Frisch bereitet, ist das Oel neutral, durch Stehen an der Luft oder in schlecht verstopften Gefäfsen nimmt es Sauerstoff auf und fängt an sauer zu reagiren.

Mit Ammoniakgas zusammengebracht, giebt das Oel Schwefelammonium, welches sich in dem Wasser auflöst, womit man dasselbe nach

[1]) Hlasiwetz, Annalen der Chemie. Bd. 71, S. 23.

beendigter Reaction wäscht. Erhitzt man es mit fünffach Schwefelkalium in einer Retorte, so kann die Temperatur bis + 185° gesteigert werden, ohne dass etwas destillirt, dagegen tritt eine lebhafte Entwickelung von Schwefelwasserstoff ein, das Oel wird dunkler und endlich so weit zersetzt, dass fast nichts davon übergeht. Mit einfach Schwefelkalium tritt dieselbe Reaction schon bei + 150° ein.

Kalium, mit dem Oel in Berührung gebracht, bewirkt sogleich eine starke Gasentwickelung und verwandelt sich in Schwefelkalium. Es gelingt indess nicht, auf diese Weise das Oel schwefelfrei darzustellen, oder auch nur eine bestimmte Schwefelungsstufe zu erzielen. Das Oel verschwindet dabei bis auf einen kleinen Rest, welcher ganz verändert, aromatisch riecht. Löst man das entstandene Schwefelkalium in Wasser und zersetzt mit verdünnter Essigsäure, so bemerkt man nach dem Aufhören der Schwefelwasserstoffentwickelung einen auffallenden Zimmtgeruch.

Salzsaures Gas, in das Oel geleitet, verändert die Farbe desselben durch Roth und Violett bis ins Schwarze. Das Oel wird dabei dickflüssig und nimmt einen beifsenden Geruch an. Dieselbe Farbenveränderung bewirkt Chlor. Dabei entweicht viel Salzsäure und Chlorschwefel, endlich bleibt ein schwarzer Theer von höchst widerlichem Geruch nach Knoblauch und Chlorschwefel.

Ueberschüssiges Silberoxyd mit dem Oele geschüttelt, wird sogleich zum Theil in Schwefelsilber verwandelt. Bei + 100° kocht das Gemisch und es bildet sich Wasser. Hat man die Reaction bei + 130° noch einige Zeit unterhalten und destillirt dann mit Wasser, so erhält man nicht, wie zu erwarten war, ein schwefelfreies Oel, sondern ein Oel, das von dem ursprünglichen fast gar nicht verschieden ist. Demnach scheint durch das Silberoxyd nur ein Theil des Oels oxydirt zu seyn. Die Oberfläche des Glases, worin man den Versuch macht, überzieht sich mit einem Silberspiegel, der wahrscheinlich von der Einwirkung gebildeter Ameisensäure herrührt.

Aehnliches findet statt, wenn das Oel mit einer concentrirten Lösung von Bleioxyd in Kali oder mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat so lange geschüttelt wird, bis sich kein Schwefelblei mehr bildet. Wird dann das vom Schwefelblei abgenommene Oel mit Wasser destillirt, so bekommt man ein aromatisch, lavendel- oder rosmarinartig riechendes Destillat, welches Schwefel enthält. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{48} H_{44} S_9$.

Ein gleiches Product erhält man durch Behandlung des rohen Asafoetidaöls mit schwefliger Säure. Beim Einleiten des Gases in das mit etwas Wasser versetzte Oel scheidet sich ein harzartiger Körper ab. Wäscht man dann das Oel mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, zuletzt mit Wasser, und rectificirt, so hat das Destillat die obige Zusammensetzung.

Wenn man endlich das rohe Asafoetidaöl tropfenweise auf Natronkalk fallen lässt, welcher in einer Retorte auf 200° erhitzt ist, so destillirt nach einiger Zeit eine kleine Menge eines Oels von aromatischem Geruche und der oben angegebenen Zusammensetzung = $C_{48} H_{44} S_9$. Bei der Operation entwickelt sich etwas Schwefelwasserstoff, und das destillirende Oel enthält auch etwas davon. Durch Schütteln mit Kalilauge entfernt man diese Verunreinigung.

Kocht man den braungewordenen Rückstand von der letzten Opera-

Digitized by Google

tion mit Wasser, zersetzt den Auszug mit verdünnter Schwefelsäure und destillirt, nachdem die dabei auftretende Schwefelwasserstoffentwickelung aufgehört hat, etwa zwei Drittel ab, so erhält man ein milchiges Destillat, welches zugleich nach einer fetten Säure und nach etwas unzersetztem Oel riecht. Wird dasselbe mit kohlensaurem Natron neutralisirt, etwas eingedampft und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so scheiden sich aus der filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten körnige Krystalle ab, während auf der Oberfläche ein häutiges Salz sichtbar wird. Hlasiwetz hält jenes, nach den damit gemachten Atomgewichtsbestimmungen, für metacetonsaures, dieses für valeriansaures Silberoxyd. Diese beiden Säuren finden sich auch in dem bei der Bereitung des Asafoetidaöls mit überdestillirenden Wasser, so wie bei dem Rückstande in der Retorte. Ohne Zweifel rühren sie von einer Zersetzung des Oels her; denn sowohl das Harz, wie das Gummi der Asafoetida geben bei der trockenen Destillation nichts von diesen Säuren, wohl aber Ameisensäure und Essigsäure.

Letztere entstehen auch aus dem Asafoetidaöl, wenn man dasselbe in einer Retorte bei etwa + 120° der Einwirkung von Aetznatron aussetzt. Es entwickelt sich Schwefelwasserstoff und etwas Oel geht unverändert über. Löst man, nachdem die Reaction eine Weile stattgefunden, die Masse in Wasser auf, so scheidet sich ein Oel von lavendelartigem Geruche ab, dessen Zusammensetzung sich durch die Formel $C_{36} H_{33} S_2$ ausdrücken lässt. Die braune Natronlösung, mit Schwefelsäure übersättigt und destillirt, liefert eine trübe Flüssigkeit, welche Quecksilberoxyd reducirt, mit kohlensaurem Natron neutralisirt, das salpetersaure Silber metallisch niederschlägt und unter der Luftpumpe etwas essigsaures Silberoxyd giebt.

Die Oxydation des Asafoetidaöls mit concentrirter Salpetersäure geht mit starker Wärmeentwickelung vor sich, die bis zur Entzündung der Masse steigen kann. Dabei bilden sich Metacetonsäure, Essigsäure und Oxalsäure. Die beiden erstern destilliren, die letztere krystallisirt aus dem gelben Rückstande in der Retorte.

Bringt man Asafoetidaöl mit Chromsäure in Berührung, die mit etwas Wasser angerührt ist, so findet eine Erwärmung der Masse statt, wobei nebst Essigsäure etwas Oel, dann schweflige Säure und zuletzt Schwefelwasserstoff entweicht. Ist die Chromsäure völlig reducirt, so setzt man Wasser zu und destillirt. Das Destillat enthält Ameisensäure, Metacetonsäure und Essigsäure, jene erkennbar an ihrer reducirenden Wirkung auf salpetersaures Silber, diese durch die eigenthümlich dendritische Form des Silbersalzes.

Sonach entsteht durch Oxydation des Asafoetidaöls mittelst verschiedener Oxydationsmittel eine ganze Reihe von Säuren: Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Metacetonsäure, Valeriansäure. Es ist daher in demselben wahrscheinlich ein organisches Radikal enthalten, welches zu denen der fetten Säuren in einfacher Beziehung steht. Hlasiwetz nimmt an, dass dasselbe nach der Formel $C_{12} H_{11}$ zusammengesetzt sey.

Eine weingeistige Auflösung des Asafoetidaöls giebt mit Platinchlorid leicht Niederschläge, die aber nach der Concentration der Flüssigkeiten, nach der kürzern oder längern gegenseitigen Einwirkung und je nachdem man die Fällung in höherer oder niederer Temperatur vornimmt, verschieden sind. Hlasiwetz hat sich bemüht, Formeln für diese verschiedenen Niederschläge aufzustellen, wonach sie Doppelverbindungen sind, einerseits von einer Verbindung des Sulphurets vom oben angeführ-

Digitized by Google

ten Radikal mit Schwefelplatin, andrerseits vom Chlorid desselben Radikals mit Platinchlorid. Diese Bestandtheile wechseln in ihren Verhältnissen zu einander; überdies enthalten die Niederschläge noch kleinere oder gröfsere Mengen von Schwefelplatin beigemengt.

Auch mit Quecksilberchlorid giebt das Asafoetidaöl in seiner alkoholischen Auflösung einen reichlichen, weifsen, flockigen Niederschlag, der sich durch später gebildetes Schwefelplatin leicht grau färbt. Nimmt man die Präcipitation mit heifsen Flüssigkeiten vor, so erhalten sie einen widerlichen Knoblauchgeruch und reagiren nachher stark sauer. Dies rührt von gebildeter Salzsäure her, die dann auf eine Portion unzersetztes Oel so einwirkt, wie schon früher angegeben ist.

Kocht man den erhaltenen Niederschlag mit Alkohol aus, so bekommt man beim Erkalten des letztern eine geringe Menge von einem schön weifsen, seidenglänzenden Salze. Es ist, einmal getrocknet, in Weingeist sehr schwer wieder löslich, in Wasser gar nicht, in Salpetersäure nur wenig. Es enthält Quecksilber und Chlor im Verhältniss des Chlorids und färbt sich, mit Kalilauge übergossen, gelb. Beim Erhitzen bräunt es sich und entwickelt einen stechenden Knoblauchgeruch. Dann wird es schwarz, der Schwefel verbrennt mit blauer Flamme, zuletzt verflüchtigt sich Alles.

Die in Weingeist unlösliche Verbindung ist ein graulich weifses Pulver ohne Geruch und Geschmack, das sich in der Hitze eben so verhält wie das eben erwähnte weifse Salz. Mit Kalilauge übergossen, färbt es sich schwarz, was einen Gehalt an Quecksilberchlorür verräth.

Hlasiwetz hat auch für diese beiden Verbindungen Formeln aufgestellt. Das erste Salz ist nach ihm:

$$(C_{12}H_{10}S_2 + 5\,HgS) + (C_{12}H_{10}Cl_2 + HgCl),$$

das zweite Salz:

$$(C_{12}H_{10}S_8 + 2\,HgS + Hg_2Cl) + 4\,(Hg_3S_2Cl).$$

Diese Quecksilberverbindungen geben eine merkwürdige Reaction mit Schwefelcyankalium. Wenn sie nämlich damit zusammengerieben werden, so entwickelt sich sofort ein zu Thränen reizender Senfölgeruch, das Gemenge wird schwarz, und aus einer Retorte lässt sich ein klares Oel abdestilliren, welches in seinen Reactionen mit dem Senföl übereinstimmt. In Folge dieser Reaction nimmt Hlasiwetz an, dass in diesen Verbindungen nicht das Radikal $C_{12}H_{11}$, sondern ein anderes $C_6H_5$ (Allyl), durch Spaltung des erstern entstanden, existire. Das dabei noch übrig bleibende Aequivalent Wasserstoff ist wahrscheinlich zur Bildung von Salzsäure verwandt.

Die oben gegebenen Formeln bekommen dann folgende Gestalt:
für das weifse Salz:

$$2\,(C_6H_5S + 2^1/_2\,HgS) + (C_6H_5Cl + {}^1/_2\,HgCl),$$

für den grauen Rückstand:

$$(C_6H_5S_4 + HgS) + 2\,(Hg_2Cl) + 2\,(Hg_3S_2Cl).$$

Die Stammpflanze der Asafoetida gehört zu den Umbelliferen. Es ist merkwürdig, dass die Valeriansäure, welche sich so leicht aus dem Asafoetidaöl bildet, in mehreren Species dieser Familie vorkommt, entweder frei, oder in gewissen Verbindungen. Die Wurzel der *Angelica* enthält neben Angelicasäure Valeriansäure; das in *Athamanta Oreoselinum* enthaltene Athamantin ist eine Verbindung von Oreoselon mit Valeriansäure. *Wp.*

Digitized by Google

*Asarin, Asaron. Schmidt[1]) hat bei der Analyse des Asarins ein von dem von Blanchet und Sell etwas abweichendes Resultat erhalten und stellt dafür die Formel: $C_{20} H_{26} O_3$ auf.

Das Asarin geht durch Sieden mit starkem Alkohol oder Erhitzen bis 120° und darüber in eine amorphe Modification über. Im letztern Falle wird um so mehr von derselben gebildet und das Asarin erstarrt beim Abkühlen um so langsamer, je anhaltender die Erhitzung und je höher die Temperatur war. Bei dem Sieden mit Alkohol erkennt man den Eintritt dieser Veränderung an dem Gelbwerden der Auflösung, welches sich endlich bis zum Roth steigert. Aus dem Vorhandenseyn zweier Modificationen des Asarins erklärt sich nun auch die Veränderlichkeit seines Siedpunkts, welcher von 280° bis 300° steigt, wo dann Zersetzung eintritt. Es geht nämlich beim Erhitzen allmälig aus der krystallisirten in die amorphe Modification über. Zwischen Uhrgläsern ist es völlig sublimirbar. Die rothe Farbe des amorphen Asarins scheint von einer sehr geringen Beimengung eines Oxydationsproducts herzurühren, welches sich auch bei der Behandlung desselben mit Salpetersäure, mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, mit Braunstein und Schwefelsäure bildet. Die Salpetersäure erzeugt zuletzt Oxalsäure, nicht so die andern Oxydationsmittel, welche bei der Bildung des rothen Harzes stehen bleiben. Chlor wirkt heftig auf das Asarin ein, dabei wird Salzsäure und ein grüner, amorpher, harzähnlicher Körper gebildet, welcher Chlor enthält. Er ist nicht flüchtig, so wenig wie die ähnlichen, grünen, chlorhaltigen Harze, welche bei längerer Einwirkung des Chlors auf das Asarin entstehen. Aus ihrer Auflösung in Alkohol werden sie durch Wasser niedergeschlagen und geben bei der trockenen Destillation Salzsäure, verschiedene Gase und ein grünes, dickflüssiges, chlorhaltiges Oel. Kohle bleibt im Rückstande. *Wp.*

*Asche, Zusammensetzung und Analyse derselben. — In den letzten Jahren und namentlich seit durch Liebig die Bedeutung der unorganischen Bestandtheile des Pflanzen- und Thierorganismus erkannt und hervorgehoben wurde, ist die Analyse von Aschen Gegenstand der Beschäftigung einer grofsen Anzahl von Chemikern geworden; diesen vereinten Bemühungen hat die Wissenschaft nicht nur eine sehr beträchtliche Anzahl quantitativer Analysen von Aschen der verschiedensten organischen Körper vegetabilischen und thierischen Ursprungs zu verdanken, sondern auch eine Reihe von Vorschlägen zur Gewinnung der Aschen — im möglichst reinen Zustande und ohne Verlust eines oder des anderen Bestandtheils — so wie ferner verschiedene Methoden zu ihrer quantitativen Analyse. An dieser Stelle ist nur letzteres (die Einäscherung und die Analyse der Aschen) zu besprechen; die Aufzählung der hierdurch erlangten allgemeinen oder speciellen Resultate gehört den Artikeln an, welche von den betreffenden Pflanzen- oder Thiersubstanzen handeln.

Als Bestandtheile von Aschen des verschiedensten Ursprungs, also als unorganische (feuerbeständige) Bestandtheile des thierischen und vegetabilischen Organismus hat man bis jetzt folgende Stoffe aufgefunden, deren Mengenverhältnisse in Aschen verschiedenen Ursprungs sehr verschieden sind.

---

[1]) Annalen der Chemie. Bd. 53, S. 156.

Digitized by Google

| Basen. | Säuren oder Salzbilder. |
|---|---|
| Kali. | Phosphorsäure. |
| Natron. | Schwefelsäure (Schwefel). |
| Kalk. | Kohlensäure. |
| Magnesia. | Kieselsäure. |
| Eisenoxyd. | Chlor (Brom, Jod). |
| Manganoxydoxydul. | Fluor. |

Nur Kali, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd und Phosphorsäure sind nie fehlende Bestandtheile aller Aschen; manche Aschen sind frei von Natron und Mangan, seltener fehlt Kieselsäure, Schwefelsäure oder Chlor; die Kohlensäure variirt in ihrer Menge je nach der Natur und Quantität der vorhandenen, damit einer Verbindung fähigen Basen; ein Fluorgehalt der Pflanzenaschen ist nur selten nachweisbar; die Asche von Meeres- oder Süfswasserpflanzen enthält häufig Jod. Als zufällige Bestandtheile sind schwere Metalloxyde (Kupfer- und Bleioxyd, die man in sehr geringer Menge in der Asche von Blut oder von Cerealien aufgefunden hat) zu betrachten, so wie auch Thonerde oder Sand, welche letztere ihre Gegenwart lediglich einer nicht vollkommenen Reinheit (einem Thongehalt) der eingeäscherten Substanz verdanken. Bei unvollständiger Einäscherung ist Kohle vorhanden, welche in der Regel und namentlich in schmelzbaren Aschen, einen Theil der schwefelsauren Salze zu Schwefelmetallen reducirt. Durch die Kohle können selbst geringe Antheile von kohlensauren Alkalien in starker Glühhitze in ätzende verwandelt werden. In den Aschen thierischer (stickstoffreicher) Substanzen hat man häufig einen Gehalt an Cyanmetall, oder, wenn alle Kohle verbrannt ist, von cyansaurem Salz beobachtet. Man zerstört die Cyansäure, indem man die Asche mit Wasser befeuchtet und hierauf allmälig zum Glühen erhitzt.

### Methoden der Einäscherung.

Der Bereitung der Asche muss in allen solchen Fällen, wo eine Beimengung fremder feuerbeständiger Materien möglich oder zu befürchten ist, eine sorgfältige, der Natur der einzuäschernden Substanz angemessene Reinigung vorhergehen. Krautartige Gewächse, Wurzeln und Rinden, bei welchen eine Verunreinigung der Asche durch anhängende Dammerde, Thon oder Sand am leichtesten stattfindet, müssen zuerst auf mechanischem Wege so vollständig als möglich davon befreit werden; mittelst eines schwach befeuchteten Schwammes nimmt man zuletzt den fest anhängenden Staub hinweg; dies darf nicht durch Waschen mit vielem Wasser geschehen, sofern hierdurch lösliche Bestandtheile ausgezogen werden können. Das Reinigen von Samenkörnern, welchen ebenfalls stets Sand oder Thon in nicht unbeträchtlicher Menge anhängt, geschieht, nach H. Rose, am besten, wenn man dieselben in einem Becherglase mit etwas destillirtem Wasser übergiefst, einige Augenblicke mit einem Glasstabe umrührt und sodann auf ein etwas weitlöcheriges Sieb bringt, das den feinen Staub durchlaufen lässt, die Samenkörner aber zurückhält. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation reibt man die Samen noch zwischen einem leinenen Tuch, wodurch noch feiner, an den Körnern haftender Sand weggenommen wird. Der so gereinigte Samen ist fast frei von fremden Beimengungen. Bei thierischen Substanzen (Fleisch, Blut, Gehirn, Eiern u. s. w.) ist eine solche Verunreinigung weniger zu befürchten; ihre Einäscherung gelingt in der Regel leichter, wenn sie vor-

Digitized by Google

her mit Wasser ausgezogen und der Rückstand, so wie der verdampfte wässerige Auszug für sich eingeäschert werden. Sehr häufig fällt diese Behandlung mit Wasser mit dem Zweck der Aschen-Analyse zusammen.

Man nimmt von der einzuäschernden Substanz eine solche Quantität, dass das Gewicht der gewonnenen Asche wenigstens 4—6 Grm. beträgt, worüber eine vorläufige Bestimmung der Aschenmenge, welche der Körper liefert, hinreichend Aufschluss giebt. Von aschereichen vegetabilischen Substanzen, wie Samen, Rinden, Wurzeln und Kräutern, reichen hierzu in der Regel 100—200 Grm. der trocknen Substanz aus; von Hölzern, welche arm an unorganischen Bestandtheilen sind, bedarf man das Doppelte oder Dreifache, von wasserreichen animalischen Substanzen hat man oft eine weit gröfsere Menge nöthig. Die organische Substanz wird vor der Einäscherung sorgfältig getrocknet und, je nach ihrer Beschaffenheit, auch etwas zerkleinert; die gereinigten Samen werden am besten geradezu, ohne weitere Zerkleinerung angewendet.

Die Einäscherung selbst ist in vielen Fällen der schwierigste Theil der Untersuchung einer organischen Substanz auf ihre sogenannten feuerbeständigen oder Aschenbestandtheile. Die Schwierigkeiten sind fast unüberwindlich bei solchen organischen Körpern, welche (wie getrocknetes Blut und andere ähnliche Stoffe thierischen Ursprungs) beim Erhitzen schmelzen und eine in Folge ihres Reichthums an alkalischen Salzen schmelzbare Asche hinterlassen. Aus den Bemühungen, die hieraus für die constante Zusammensetzung der Asche erwachsenden Nachtheile zu heben oder zu umgehen, ist eine Reihe von Vorschlägen zur Gewinnung der Aschen hervorgegangen, von welchen die wichtigsten hier hervorgehoben werden sollen.

Die zuerst und besonders bei vegetabilischen Substanzen angewendete Methode war die der Einäscherung in hessischen Tiegeln, welche schief zwischen glühenden Kohlen stehen. In mäfsiger, oft längere Zeit zu unterhaltender Glühhitze verbrennt hierbei die Kohle um so vollständiger, je weniger die Lage und Form der verkohlten Substanz durch Bewegen und Umrühren verändert wird, je leichter also der Sauerstoff in die lockere Masse Zutritt hat. Gegen dieses Verfahren ist, namentlich von Erdmann und H. Rose der gegründete Einwurf gemacht worden, dass man durch dasselbe bei den meisten Substanzen in Betreff des Phosphorsäure-, Chlor- und Kohlensäuregehalts unrichtige Resultate erhalten kann, sofern durch Einwirkung saurer phosphorsaurer Salze auf alkalische Chlormetalle bei Gegenwart von Wasser Salzsäure und durch Einwirkung von Kohle auf saure phosphorsaure Salze in sehr hoher Temperatur Phosphor verflüchtigt werden könne.

Erdmann empfiehlt die Bereitung der Asche in einer in einem Ofen eingemauerten Muffel; eine Einäscherungsmethode, welche vor allen andern den Vorzug verdient. Die Einäscherung geht am besten 3—4 Zoll von der vorderen Oeffnung entfernt vor sich und zwar bei einer bei Tage nicht sichtbaren Rothgluth, einer Temperatur, bei welcher weder Kochsalz noch pyrophosphorsaures Natron schmilzt. Hält man die Muffel (ohne dass durch eine aufgesetzte Röhre ein Luftstrom veranlasst wird) vorn durch einen thönernen Deckel lose verschlossen, so genügt die Luftcirculation zu dem Verbrennen der Kohle vollständig, in der Art, dass man in 12 Stunden eine zur Analyse genügende Menge von kohlefreier Asche erhalten kann. Man sieht hierbei die in einer Platin- oder Porcellanschale verkohlte organische Substanz unter schwacher Glüherschei-

Digitized by Google

nung verbrennen. Strecker[1]) hat nachgewiesen, dass bei dieser Methode der Einäscherung kein Kochsalz verflüchtigt wird, sofern Kohle von Ochsenblut beim Einäschern nahezu dieselbe Menge von Chlor lieferte, mochte sie unmittelbar eingeäschert oder erst durch Wasser von einem Theil ihres Kochsalzes befreit seyn; auch erlitt Kochsalz beim Einäschern mit Zucker keinen merklichen Gewichtsverlust.

Da gleichwohl auch bei diesem Verfahren der Einäscherung noch ein Verlust an Phosphor, Schwefel oder auch an Chlor (durch Einwirkung saurer Phosphate auf alkalische Chlormetalle) in manchen Fällen möglich ist, so hat man gesucht, durch Zusatz einer stärkeren Base zu der verkohlten und einzuäschernden Substanz diesem Uebelstande zu begegnen. Wackenroder empfiehlt hierzu essigsauren, kohlensauren oder ätzenden Kalk. Strecker schlägt vor, die getrocknete und in einer Porcellan- oder Platinschale verkohlte Substanz mit so viel concentrirtem Barytwasser zu befeuchten, dass die nach dem Verbrennen bleibende Asche etwa die Hälfte ihres Gewichts an Baryt enthält. Die angefeuchtete Kohle wird wieder getrocknet und bei möglichst niederer Temperatur in der Muffel verbrannt. Way und Ogstone haben zu demselben Zweck, bei kohle- und kieselsäurereichen Aschen salpetersauren Baryt, Verdeil salpetersaures Ammoniak, und Will Quecksilberoxyd in Anwendung gebracht, aber alle diese Mittel führen wieder Nachtheile anderer Art mit sich, welche ihrer allgemeinen methodischen Einführung einen Damm entgegensetzen. H. Rose hält selbst den Zusatz einer gewogenen Menge von kohlensaurem Natron für geeigneter und mit weniger Unannehmlichkeiten verknüpft, als die Einäscherung mit Baryt oder Kalk. H. Rose verkohlt die organische Substanz zuerst in einem Thontiegel oder (wenn es auf genaue Ermittelung eines Gehalts an Kieselsäure ankommt) in einem Platintiegel bei gelinder Hitze. Flüssige animalische Substanzen (Milch, Galle, Blut u. s. w.) werden zuerst in einer Porcellanschale zur Trockne verdampft und dabei ihr Wassergehalt bestimmt. Die verkohlte organische Substanz wird sodann, wie unten angegeben, unter Zusatz von Platinschwamm, vollkommen eingeäschert.

Mitscherlich erhitzt die auf einem Silberblech (das von einem Platinblech umgeben ist) liegende organische Substanz in einem Glasrohre zuerst in einem Strom von Kohlensäure zum schwachen Rothglühen und dann, nach vollendeter Destillation, in einem möglichst langsamen Strom von Sauerstoff, bis zur vollständigen Veraschung. Das Silberblech wird mit dem Rückstand gewogen und sammt diesem in verdünnter Salpetersäure gelöst; das Silber wird aus der Auflösung durch Salzsäure entfernt und mit der sauren Flüssigkeit, wie unten angegeben, verfahren.

## Methoden der Analyse.

Die Methoden zur Analyse von Aschen, welche bis jetzt am häufigsten in Anwendung gekommen sind, wurden von Fresenius und Will[2]), von Erdmann[3]), von H. Rose[4]), von Mitscherlich[5]) und von Wackenroder angegeben. — Der eigentlichen Analyse der Asche

---

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 73. S. 359.
[2]) Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 50, S. 363.
[3]) Journal für prakt. Chemie. Bd. 38. S. 20.
[4]) Annalen der Physik. Bd. 80, S. 94.
[5]) Journal für prakt. Chemie. Bd. 36, S. 231.

Digitized by Google

geht stets die Bestimmung der letzteren in der sorgfältig getrockneten organischen Substanz voraus.

Methode von Will und Fresenius. — Durch einen qualitativen Versuch ermittelt man vorerst, ob die Asche durch concentrirte Salzsäure vollkommen zersetzbar ist und ob sie, aufser phosphorsaurem Eisenoxyd noch andere phosphorsaure Salze enthält. Die Aschen von Hölzern und krautartigen Gewächsen enthalten vorwaltend kohlensaure Alkalien und kohlensaure alkalische Erden, die von Samen enthalten in der Regel nur phosphorsaure Salze, die Aschen von Gräsern sind reich an Kieselerde. Vermischt man die salzsaure Lösung irgend einer Asche, nach Abscheidung der Kieselerde, mit essigsaurem Alkali, oder übersättigt man sie mit Ammoniak und dann mit Essigsäure, so scheidet sich ein gelblich weifser Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd ab; giebt die davon abfiltrirte Flüssigkeit auf Zusatz von Ammoniak einen neuen Niederschlag, der nicht Eisenoxyd ist, so enthält die Asche, aufser phosphorsaurem Eisenoxyd, noch andere phosphorsaure Salze, namentlich phosphorsauren Kalk und -Magnesia. Durch weitere besondere Versuche wird die Gegenwart von Mangan, Brom, Jod oder Fluor festgestellt.

Man erwärmt nun, zur quantitativen Analyse, 4—5 Grm. der Asche mit concentrirter Salzsäure bis zur völligen Zersetzung, verdampft zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure und filtrirt nach gehörigem Verdünnen die erwärmte Flüssigkeit auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter ab. Der Rückstand ist Kieselsäure (nebst Sand und Kohle); er wird ausgewaschen, vollkommen getrocknet, vom Filter abgelöst und in einer Platinschale mit verdünnter Kalilauge ausgekocht, wobei sich alle abgeschiedene Kieselerde auflöst, während etwa vorhandener Sand und Kohle zurückbleiben. Die kalische Auflösung wird nun durch dasselbe Filtrum abfiltrirt, das Ungelöste gut ausgewaschen, bei 100° getrocknet, gewogen und nach Abzug des Filters als Kohle und Sand in Rechnung gebracht. Aus dem mit Salzsäure übersättigten Filtrat wird die Kieselsäure wie gewöhnlich abgeschieden. — Die von der Kieselsäure (Kohle und Sand) abfiltrirte salzsaure Lösung der Asche wird mit dem Waschwasser gemischt und dem Gewicht oder Volum nach in 3 — 4 Theile getheilt. In dem einen Theil bestimmt man das Eisenoxyd und die alkalischen Erden, indem man die Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt, bis der Niederschlag nicht mehr vollständig verschwindet, alsdann fügt man essigsaures Ammoniak und hinreichend freie Essigsäure zu, in der Art, dass nur phosphorsaures Eisenoxyd ($2\,Fe_2O_3 . 3\,PO_5$) ungelöst bleibt, welches abfiltrirt, geglüht und gewogen wird. Aus dem Filtrat fällt man durch oxalsaures Ammoniak den Kalk und dann durch Uebersättigen mit Ammoniak (wenn nöthig unter Zusatz von phosphorsaurem Natron) die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Ist Eisen oder Mangan in gröfserer Menge zugegen (und nicht an Phosphorsäure gebunden), so fällt man sie, vor der Abscheidung des Kalks, nach Uebersättigen der Flüssigkeit mit Ammoniak, durch Schwefelammonium. — In dem zweiten Theil bestimmt man die Alkalien, indem man die Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von Barytwasser erwärmt. Aus dem Filtrat entfernt man den Barytüberschuss durch kohlensaures Ammoniak unter Zusatz von freiem Ammoniak, verdampft die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne, glüht und wägt die als Chlormetalle zurückbleibenden Alkalien. Sie werden mittelst Platin-

Digitized by Google

chlorid getrennt. Bei diesem Verfahren zur Bestimmung der Alkalien kann die Löslichkeit des kohlensauren Baryts bei Gegenwart von viel Ammoniaksalz einen, von Erdmann[1]) und von G. Bischof[2]) hervorgehobenen Fehler veranlassen, wodurch leicht die Menge des Natrons gröfser gefunden wird, als sie wirklich ist. Die alkalischen Chlorüre sind deshalb stets auf einen Barytgehalt zu prüfen, eben so die vom Kalium-Platinchlorid abfiltrirte Lösung auf einen wirklichen Natrongehalt. — Im dritten Theil der salzsauren Lösung der Asche bestimmt man die Schwefelsäure und Phosphorsäure. Man fällt erstere durch Chlorbaryum aus, neutralisirt sodann die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit nahezu mit Ammoniak, versetzt mit essigsaurem Ammoniak und dann mit (schwefelsäurefreiem) Eisenchlorid. Durch Erhitzen zum Sieden wird alles Eisenoxyd nebst aller Phosphorsäure niedergeschlagen. Der ausgewaschene und geglühte Niederschlag wird gewogen, wieder in Salzsäure gelöst, das Eisen aus der mit Weinsäure und Ammoniak vermischten Lösung als Schwefeleisen abgeschieden und das Gewicht des daraus erhaltenen Eisenoxyds von dem zuerst gewogenen abgezogen, wodurch man das der Phosphorsäure erfährt. Oder man löst den noch feuchten Niederschlag des basisch phosphorsauren Eisenoxyds in Salzsäure und fällt die Phosphorsäure aus der mit Weinsäure und Ammoniak vermischten Lösung durch ein Magnesiasalz.

Den Chlor- und Kohlensäure-Gehalt der Asche bestimmt man in besonderen Portionen der Asche.

Aschen, welche in Folge eines bedeutenden Gehalts an Kieselsäure durch Salzsäure nicht vollständig zersetzbar sind, werden (zur Bestimmung der Kieselsäure, des phosphorsauren Eisenoxyds und der alkalischen Erden) durch Eindampfen mit Kalilauge oder (zur Bestimmung der Alkalien) durch Erhitzen mit dem vierfachen Gewicht Barythydrat aufgeschlossen.

Methode von Erdmann. — Die Asche wird in Salzsäure aufgelöst, die Kieselsäure wie gewöhnlich abgeschieden, aus der von der Kieselsäure (und Sand) abfiltrirten Flüssigkeit die phosphorsauren Salze der alkalischen Erden und des Eisenoxyds durch Ammoniak gefällt und das Filtrat, welches die Alkalien als phosphorsaure Salze oder Chlormetalle enthält, zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht. Nach seiner Wiederauflösung in Wasser fällt man die Phosphorsäure mit essigsaurem Bleioxyd aus, entfernt das überschüssige Bleisalz mit kohlensaurem Ammoniak, verdampft das Filtrat, unter Zusatz von Salzsäure und wägt den geglühten Rückstand, in welchem man das Chlorkalium mittelst Platinchlorid bestimmt. Das phosphorsaure Bleioxyd wird mit Schwefelsäure zerlegt und in der abfiltrirten Flüssigkeit die Phosphorsäure bestimmt.

Die phosphorsauren alkalischen Erden, welche nach dem Auswaschen geglüht und gewogen sind, werden mit kohlensaurem Natron und Kieselsäure zusammengeschmolzen, mit Wasser aufgeweicht, die zurückbleibenden kieselsauren alkalischen Erden mit Salzsäure zersetzt und nach bekannten Methoden getrennt. Die an das Natron gebundene Phosphorsäure wird, nach der Entfernung der Kieselsäure, ebenfalls bestimmt.

Methode von H. Rose. Die verkohlte und fein zerriebene

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 54, S. 353.
[2]) Journal für prakt. Chemie, Bd. 47, S. 193.

Digitized by Google

organische Substanz wird mit 20—30 Grm. (oder auch weniger) Platinschwamm innig gemengt und portionenweise in einer dünnen Platinschale über der Spirituslampe unter Umrühren erhitzt, bis in der Masse kein Verglimmen mehr bemerkbar ist. Die erhaltene graue platinhaltige Masse wird im Luftbade so lange bei 120° getrocknet, bis sich ihr Gewicht nicht mehr ändert. Man zieht sie sodann vollständig mit heifsem Wasser aus, welches neben geringen Mengen von phosphorsauren Erden die im Wasser löslichen Bestandtheile der Asche aufnimmt; der Rückstand kann, neben phosphorsauren Erden, auch noch Alkalien enthalten, welche als unlösliche phosphorsaure Doppelsalze zugegen sind. In manchen Fällen, wie bei der Asche der Halme von Gramineen, kann der wässerige Auszug aufser Kalk und Magnesia auch Kieselsäure enthalten.

Der wässerige Auszug wird zur Trockne verdampft, der Rückstand schwach geglüht und sein Gewicht bestimmt. Soll der Kohlensäuregehalt desselben ermittelt werden, so sättigt man die Flüssigkeit vor dem Abdampfen mit Kohlensäure, um die beim Glühen der kohlensauren Alkalien (in Berührung mit Kohle) als Kohlenoxyd etwa entwichene Kohlensäure zu ersetzen. Beträgt das Gewicht des Rückstandes mehrere Gramme, so kann man zur Bestimmung einzelner Bestandtheile verschiedene Mengen desselben benutzen; bei geringerem Gewicht bestimmt Rose alle Bestandtheile in einer und derselben Quantität auf folgendem Wege:

Die in Wasser gelöste Masse wird mit verdünnter Salpetersäure übersättigt (was, wenn die Kohlensäure bestimmt werden soll, in einem dazu geeigneten Apparate geschehen kann). Scheidet sich hierbei Kieselsäure aus, so wird diese abfiltrirt. In der Lösung bestimmt man zuerst das Chlor, entfernt durch Salzsäure das überschüssige Silberoxyd, und verdampft sodann die Flüssigkeit in einer Porcellanschale im Wasserbade zur Trockne. Der mit Salzsäure befeuchtete Rückstand hinterlässt, beim Behandeln mit Wasser, die Kieselsäure, welche abfiltrirt und gemeinschaftlich mit derjenigen bestimmt wird, welche durch Salpetersäure etwa ausgeschieden wurde. Man übersättigt nun das Filtrat mit Ammoniak und filtrirt den nicht geringen Niederschlag ab; er wird kurze Zeit gewaschen, geglüht und sein Gewicht von dem Glührückstand des wässerigen Auszugs abgezogen. Seine weitere Untersuchung geschieht gemeinschaftlich mit dem in Salpetersäure löslichen Antheil der Asche. — Die Flüssigkeit, welche von dem durch Ammoniak entstandenen Niederschlag abfiltrirt wurde, wird mit etwas Oxalsäure versetzt und der etwa niederfallende oxalsaure Kalk bestimmt (der wässerige Auszug der Asche von Samen oder von thierischen Substanzen ist frei von Kalk). Die Flüssigkeit wird jetzt mit Chlorbaryum versetzt, der aus schwefelsaurem und phosphorsaurem (oder auch oxalsaurem) Baryt bestehende Niederschlag, nach dem Auswaschen, mit verdünnter Salzsäure behandelt, und der zurückbleibende schwefelsaure Baryt bestimmt. Aus der salzsauren Lösung entfernt man den Baryt durch verdünnte Schwefelsäure, übersättigt dann mit Ammoniak und fällt die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. — Die Flüssigkeit, aus der die Schwefelsäure und die Phosphorsäure durch Chlorbaryum entfernt wurden, wird mittelst kohlensaurem und etwas freiem Ammoniak vom Barytüberschuss befreit, das Filtrat zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht. Er enthält die Alkalien als Chlormetalle, welche mittelst Platinchlorid getrennt werden.

Der in Wasser unlösliche (platinhaltige) Theil der Asche wird nun mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, abfiltrirt und mit heifsem, mit

Digitized by Google

etwas Salpetersäure angesäuertem Wasser gewaschen. Die Lösung enthält phosphorsauren Kalk, -Magnesia und -Eisenoxyd (häufig auch Mangan) so wie die salpetersauren Salze von Kali, Natron, Kalk und Magnesia; sie ist frei von Schwefelsäure und Chlor. Sie wird durch Verdampfen concentrirt, jedoch so, dass noch ein Ueberschuss von Salpetersäure zugegen ist und dann mit einem Ueberschuss von metallischem Quecksilber auf dem Wasserbade zur völligen Trockne gebracht, in der Art, dass keine freie Salpetersäure mehr zugegen ist; die eingetrocknete Salzmasse darf in der Wärme nicht mehr darnach riechen. Man behandelt die trockene Masse nun mit Wasser, filtrirt das Ungelöste auf einem möglichst kleinen Filtrum ab, und wäscht den Rückstand so lange mit Wasser, bis das Filtrat auf dem Platinblech, nach dem Glühen, keinen Rückstand hinterlässt. Die Flüssigkeit enthält jetzt alle Basen (das Eisenoxyd theilweise) als salpetersaure Salze, nebst viel salpetersaurem Quecksilberoxydul. Man entfernt letzteres entweder durch Zusatz von Salzsäure und zuletzt, ohne das Quecksilberchlorür abzufiltriren, von Ammoniak; oder man verdampft die Lösung in einer Platinschale zur Trockne, verjagt das Quecksilbersalz durch Glühen, löst den Rückstand in Salzsäure, und trennt dann Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kali und Natron nach bekannten Methoden. — Der in Wasser unlösliche Antheil der eingetrockneten Salzmasse enthält alle Phosphorsäure an Quecksilberoxydul gebunden, nebst salpetersaurem Quecksilberoxydul und metallischem Quecksilber. Er wird, zur Bestimmung der Phosphorsäure, gut getrocknet und im Platintiegel mit überschüssigem kohlensauren Natron-Kali gemengt. Das Filtrum bringt man, zu einer Kugel zusammengerollt, in eine Vertiefung des Gemenges, und überdeckt es noch mit letzterem. Der Tiegel wird nun, etwa eine halbe Stunde lang, unter einem Rauchfange mäfsig erhitzt, so dass er nicht zum Glühen kommt und der Inhalt nicht schmilzt. Es verflüchtigen sich hierbei das metallische Quecksilber und die Quecksilbersalze, mit Ausnahme des phosphorsauren Quecksilberoxyduls. Dann giebt man eine starke Hitze und bringt den Inhalt des Tiegels zum Schmelzen; die geschmolzene Masse wird mit heifsem Wasser behandelt, worin sie, bis auf den Gehalt an Eisenoxyd, völlig auflöslich ist. In der mit Salzsäure und dann mit Ammoniak übersättigten Auflösung fällt man die Phosphorsäure durch ein Magnesiasalz; das (phosphorsäurefreie) Eisenoxyd wird in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt. — Bei solchen Aschen, welche, wie die von Stroh, nur geringe Mengen von phosphorsauren Salzen enthalten, ist es, nach H. Rose, bequemer, die salpetersaure Lösung der Asche zuerst mit Ammoniak zu fällen und erst den in Salpetersäure wieder aufgelösten Niederschlag in obiger Weise mit metallischem Quecksilber zu behandeln.

Das mit Wasser und Salpetersäure erschöpfte Platin enthält nur noch Kieselsäure; es wird in einer Platinschale mit Kalilauge erhitzt, filtrirt, mit heifsem Wasser ausgewaschen und die Kieselerde aus der alkalischen Auflösung wie gewöhnlich abgeschieden. Das rückständige Platin wird bei 120° getrocknet; was es jetzt weniger wiegt, als nach der Verbrennung der Kohle, ist das Gewicht der Asche, weniger ihres Gehalts an Kohlensäure. Das Platin ist rein, wenn die eingeäscherte organische Substanz zuvor sorgfältig gereinigt war, andernfalls enthält es Thon und Sand und muss dann — wenn es von Neuem dienen soll — aufgelöst werden.

Nach einer früheren, von Rose angegebenen Methode wurde die

Digitized by Google

verkohlte Masse zuerst fein gepulvert, darauf mit Wasser, dann mit Salzsäure ausgezogen und endlich die durch Auflösungsmittel erschöpfte Kohle unter Zusatz von Platinchlorid verbrannt. Die bei diesen drei Operationen erhaltenen Aschenantheile wurden jeder für sich untersucht und endlich die erhaltenen Bestandtheile zusammengerechnet. Dieses langwierige und umständliche Verfahren wurde verlassen, als sich aus Versuchen von Strecker und von H. Rose selbst ergab, dass bei einem gewissen Verhältniss der Menge der Kohle zu der Menge der Asche ein Theil der Aschenbestandtheile vor der Berührung mit dem Lösungsmittel geschützt wird, was eine Unrichtigkeit in der, nach Rose's Verfahren, ermittelten Zusammensetzung der Asche, namentlich in Beziehung auf den Chlorgehalt, in allen den Fällen nach sich zog, in welchen die Kohle mit Wasser und mit Salzsäure sich nur unvollständig auslaugen liefs. Bei einer gröfseren Aschenmenge lässt sich die Kohle vollständig oder bis auf eine verschwindend kleine Menge an Aschenbestandtheilen befreien.

Methode von Mitscherlich. — Die in einem Sauerstoffstrome, wie oben angegeben, dargestellte Asche wird in Salpetersäure gelöst und durch Eindampfen und Wiederauflösen in schwach angesäuertem Wasser ein Kieselerdegehalt abgeschieden. Aus der Lösung fällt man durch Ammoniak die phosphorsauren Salze von Kalk, Magnesia, Eisenoxyd (und Thonerde), durch Behandlung mit Essigsäure entzieht man dem Niederschlag phosphorsauren Kalk und Magnesia; den Kalk fällt man aus der essigsauren Lösung mit Oxalsäure, die Magnesia als phosphorsaures Salz durch Ammoniak. — Die mit Ammoniak übersättigte salpetersaure Auflösung der Asche wird sodann wieder mit etwas Salzsäure angesäuert, mit einer Auflösung von Eisenchlorid von bekanntem Oxydgehalt und dann mit Ammoniak versetzt und aus dem Gewichtsüberschuss des Eisenoxyds die Phosphorsäure berechnet. Das Filtrat wird in einer Porcellanschale verdampft, nach dem Verjagen der Ammoniaksalze geglüht und die zurückbleibenden Chlormetalle der Alkalien mittelst Platinchlorid getrennt. —

Mitscherlich untersuchte in dieser Weise die Asche der Hefe, welche alle Basen als phosphorsaure Salze enthält; er machte hierbei die Beobachtung, dass der phosphorsaure Kalk durch Ammoniak um so unvollständiger ausgefällt wird, je mehr Ammoniaksalz zugegen ist, und dass phosphorsaures Eisenoxyd zwar in Essigsäure unauflöslich, aber auflöslich in einer Flüssigkeit ist, welche essigsaures Eisenoxyd enthält; durch Phosphorsäure oder eine andere Säure, welche die essigsaure Verbindung aufhebt, lässt sich das phosphorsaure Eisenoxyd ausfällen.

Methode von Wackenroder. — Das von Wackenroder zur quantitativen Analyse von Aschen befolgte Verfahren ist nur bei solchen Aschen anwendbar, die an und für sich reich sind an Kalk, kohlensaurem Kali und Chlorkalium oder durch den von Wackenroder vorgeschlagenen Zusatz von essigsaurem (kohlensaurem oder ätzendem) Kalk bei der Veraschung schmelzbarer und an Kieselsäure oder Phosphorsäure reicher Substanzen in Kalkaschen verwandelt werden. — Die Untersuchung der Asche zerfällt in die Analyse des in Wasser löslichen und des darin unlöslichen Antheils.

a) In Wasser löslicher Theil. — Der wässerige Auszug (von 10 — 20 Grm. Asche mit dem 4 — 6 fachen Gewicht Wasser) enthält — wenn in der Asche kohlensaures Kali vorhanden ist — alle Schwefelsäure und einen Theil der Phosphorsäure, dagegen nur Spuren von Kie-

Digitized by Google

selsäure, Kalk und Magnesia. Der erdige Rückstand besteht aus dem Rest der Phosphorsäure, aus Kieselsäure und Kohlensäure, in Verbindung mit Kalk, Magnesia, Eisenoxyd (Thonerde) und Manganoxydoxydul. Ist die Asche frei von kohlensaurem Kali, so enthält der wässerige Auszug meist nur Chlorverbindungen und schwefelsaure Salze, aber keine phosphorsauren. Trübt sich der wässerige Auszug nach einiger Zeit, so filtrirt man den aus kohlensaurem, phosphorsaurem und kieselsaurem Kalk bestehenden Niederschlag ab und fügt ihn dem erdigen Rückstand zu. Glüht man den Rückstand gelinde im verschlossenen Platintiegel und zieht sein Gewicht von dem der Asche ab, so erhält man eine Controle für die Gesammtmenge der löslichen Aschensalze. Der wässerige Auszug wird in vier, nach Erforderniss ungleich grofse Theile getheilt. In dem einen bestimmt man die Kieselsäure durch Ansäuern mit Salzsäure, Erwärmen, Versetzen mit Ammoniak und 24stündiges Stehenlassen, die stets geringe Fällung von Kieselerde kann auch Spuren von phosphorsauren Erden enthalten. In dem zweiten ermittelt man Kalk und Magnesia, in dem dritten das Chlor (und Cyan) nach bekannten Methoden. Der vierte, etwas gröfsere Theil dient zur Bestimmung der Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kohlensäure. Er wird erhitzt, nach dem Erkalten mit Chlorbarium völlig niedergeschlagen und der ausgewaschene schwefelsaure, phosphorsaure und kohlensaure Baryt nach gelindem Glühen gewogen. Nach seiner Behandlung mit Salzsäure bleibt schwefelsaurer Baryt; aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von Ammoniak phosphorsaurer Baryt ($3\,BaO.PO_5$ oder $15\,BaO.6\,PO_5 + BaCl$) nieder[1]). Die Menge des kohlensauren Baryts (und somit der Kohlensäure) ergiebt sich aus der Differenz. Den Kaligehalt ermittelt man durch Fällung der hinreichend verdampften Lösung mit Weinsäure und Trocknen des niedergefallenen, mit wenig kaltem Wasser gewaschenen (25 Procent Kali enthaltenden) Weinsteins bei $100^0$, oder wie gewöhnlich als Kalium- oder Platinchlorid. Einen Gehalt der Asche an Natron beobachtete Wackenroder nur in wenigen Fällen.

b) In Wasser unlöslicher Theil. — Er wird mit Salzsäure behandelt, die Kieselerde (nebst Kohle und Sand) abgeschieden, in dem Filtrat, wenn Schwefelsäure vorhanden ist, diese zuerst bestimmt, alsdann dasselbe (nach vorgängiger Abscheidung des überschüssigen Baryts mittelst Schwefelsäure) mit kohlensaurem Natron beinahe gesättigt und, nach Zusatz von essigsaurem Natron, gekocht, wo alles Eisenoxyd (und alle Thonerde) in der Form von phosphorsauren Salzen gefällt werden. Sie werden, nach dem Glühen und Wägen, als $Fe_2O_3.PO_5$ und $Al_2O_3.PO_5$, in Salzsäure gelöst, mit überschüssiger concentrirter Natronlauge erwärmt und das abgeschiedene Eisenoxyd bestimmt; die alkalische Flüssigkeit liefert, mit Essigsäure angesäuert und gekocht, die phosphorsaure Thonerde, die mit wässerigem Weingeist gewaschen und als $Al_2O_3.PO_5$ gewogen wird. — Zur Bestimmung des Rests der Phosphorsäure versetzt man die vom phosphorsauren Eisenoxyd (und -Thonerde) abfiltrirte Flüssigkeit mit Eisenchlorid von bekanntem, etwa $^1/_{20}$ — $^1/_{10}$ der Asche betragenden Eisengehalt, dann mit einer hinreichenden Menge von essigsaurem Natron und kocht, wo alle Phosphorsäure sammt dem Eisenoxyd

---

[1]) Genauer fällt die Bestimmung der Phosphorsäure aus, wenn man aus der salzsauren Lösung den Baryt durch Schwefelsäure entfernt und das mit Ammoniak übersättigte Filtrat mit einem Magnesiasalz vermischt.

Digitized by Google

niederfällt. Zieht man von dem Gewicht dieses Niederschlags das Eisenoxyd ab, dessen Menge bekannt ist, so erhält man das der Phosphorsäure. Der Kalk und die Magnesia, die neben Mangan in der Flüssigkeit bleiben, werden nach bekannten Methoden bestimmt. Zur Bestimmung des Mangans fällt Wackenroder zuerst die heifse Flüssigkeit mit überschüssigem kohlensauren Natron, glüht den Niederschlag gelinde und behandelt ihn dann, mit nur wenig überschüssiger, sehr verdünnter Salpetersäure, welche alles Mangan als Oxydoxydul ungelöst zurücklässt; das Filtrat enthält den Kalk und die Magnesia.

Die einfachste Methode zur Analyse von Aschen ist folgende: — Die in der Muffel bei möglichst gelinder Hitze bereitete Asche wird zerrieben und in ein verschliefsbares Glas gebracht. In einem besonderen Theil derselben bestimmt man die Kohlensäure, in einem anderen, mit verdünnter Salpetersäure ausgezogenen, das Chlor. Eine dritte, etwas gröfsere Menge (4 — 5 Grm.) wird zur Bestimmung der Kieselsäure und der übrigen Bestandtheile verwendet. Man zersetzt hierzu die Asche mit Salzsäure, scheidet die Kieselerde wie gewöhnlich ab und ermittelt das Gewicht oder Volum des (gemischten) Filtrats. In einem (dem Gewicht oder Volum nach bekannten) Theil desselben bestimmt man die Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbarium, in einem andern bestimmt man den Kalk, die Magnesia, das Eisenoxyd und die Phosphorsäure, in einem dritten die Alkalien. — Sind, wie dies bei Aschen von Samen und vielen animalischen Substanzen der Fall ist, alle Basen oder doch bei weitem der gröfsere Theil derselben als phosphorsaure Salze vorhanden, so übersättigt man zuerst mit Ammoniak und dann mit Essigsäure und bestimmt das hierbei ungelöst bleibende phosphorsaure Eisenoxyd ($Fe_2O_3 . PO_5$); man fällt alsdann den Kalk mit Oxalsäure, dann einen Theil der Phosphorsäure und alle Magnesia durch Zusatz von Ammoniak und den Rest der Phosphorsäure durch ein Magnesiasalz. (Die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia wird mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen). — Bei Aschen, welche ärmer an Phosphorsäure sind, bleibt nach diesem Verfahren (nach der Ausfällung des Kalks durch Oxalsäure und darauf folgendem Uebersättigen mit Ammoniak) entweder ein Theil oder auch alle Magnesia in Auflösung. Man bestimmt diesen gelöst gebliebenen Theil durch Fällung mit phosphorsaurem Natron oder (wenn man das Filtrat noch zur Bestimmung der Alkalien verwenden will) mit phosphorsaurem Ammoniak. Enthält die Asche — neben Eisenoxyd und Phosphorsäure — auch Manganoxydul, so bestimmt man zuerst das vorhandene phosphorsaure Eisenoxyd, wie oben angegeben, sodann setzt man der davon abfiltrirten Flüssigkeit ein bestimmtes Volum einer möglichst neutralen Auflösung von Eisenchlorid — von bekanntem Gehalt an Oxyd — zu und erhitzt zum Sieden. Aus dem Gewicht des mit heifsem Wasser ausgewaschenen und geglühten Niederschlags erfährt man das der Phosphorsäure, indem man das zugesetzte Eisenoxyd abzieht und diejenige Phosphorsäure hinzurechnet, welche schon als phosphorsaures Eisenoxyd vorhanden und bestimmt war. — In dem Filtrat, welches alles Manganoxydul, den Kalk und die Magnesia enthält, bestimmt man alsdann diese Basen wie gewöhnlich, indem man das Mangan zuerst durch unterchlorigsaures Natron als Superoxyd ausfällt (welches nach 24 Stunden abfiltrirt und nach dem Glühen als $Mn_3O_4$ gewogen wird).



Digitized by Google

Zur Bestimmung der Alkalien versetzt man die salzsaure Lösung der Asche mit Oxalsäure, dann mit überschüssigem Ammoniak und — wenn noch Magnesia in Auflösung ist — auch mit phosphorsaurem Ammoniak [1]). Der Niederschlag wird mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, das Filtrat zur Verjagung des Ammoniaks etwas verdampft und noch heifs mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Den Ueberschuss des zugesetzten Bleioxyds entfernt man mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak. Das Filtrat wird, sammt dem Waschwasser, unter Zusatz von Salmiak verdampft, die Ammoniaksalze durch gelindes Glühen verjagt und die, als Chlormetalle gewogenen Alkalien, mit Platinchlorid wie gewöhnlich getrennt. *Wl.*

Asclepiadin. Der brechenerregende Stoff des Giftwurzes, *Asclepias vincetoxicum*, von Feneulle [2]) entdeckt. — Es wird nach ihm erhalten, wenn man die zerstofsenen Wurzeln mit Wasser auskocht, den Auszug mit essigsaurem Bleioxyd fällt und das Filtrat, nachdem es vom überschüssig zugesetzten Blei befreit ist, in gelinder Wärme eindampft. Dieses Extrat behandelt man dann mit Weingeist, verdampft die geistige Lösung und zieht aus dem Rückstande mit verdünnter Schwefelsäure das Asclepiadin aus; die saure Lösung wird mit Magnesia im Ueberschuss und mit Thierkohle digerirt, filtrirt, das Filtrat verdampft und die trockene Masse mit starkem Alkohol behandelt, der nach dem freiwilligen Verdunsten das Asclepiadin in Form einer gelblichen nicht krystallinischen Substanz hinterlässt. — Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und alkoholhaltigem Aether, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, schmeckt bitter und erregt Erbrechen. Es scheint keinen Stickstoff zu enthalten und besitzt auch keine basischen Eigenschaften. Die wässerige Lösung wird nicht von neutralem essigsauren Bleioxyd, wohl durch basisch essigsaures Bleioxyd, durch Quecksilberchlorid und Galläpfelinfusion gefällt. Von Salpetersäure wird es fast ganz in Oxalsäure verwandelt; von Schwefelsäure wird es verkohlt. *Lp.*

Asclepion [3]). Formel: $C_{40}H_{34}O_6$. Die *Asclepias Syriaca* enthält besonders in dem Markparenchym eine Menge Milchgefäfse, aus denen, wenn die Pflanze quer durchschnitten wird, ein concentrirter, weifser Saft ausfliefst, welcher schwach sauer reagirt, einen scharfen Geschmack und aprikosenähnlichen Geruch hat. Um das Asclepion daraus darzustellen, erwärmt man den Saft. Das darin enthaltene Albumin gerinnt alsdann und hüllt zugleich das Asclepion ein. Man filtrirt das Gerinnsel ab und digerirt es mit Aether, welcher das Asclepion daraus aufnimmt und dasselbe nach der Destillation in krystallinischer Form zurücklässt. Von einer die Krystalle noch verunreinigenden Substanz werden sie durch wiederholte Behandlung mit wasserfreiem Aether geschieden, welcher jene ungelöst zurücklässt.

Das reine Asclepion bildet weifse, blumenkohlartige, krystallinische Massen; bei sehr langsamer Verdunstung der ätherischen Lösung erhält man es als eine feinstrahlige, concentrische Krystallisation. Es ist ge-

---

[1]) Die hierzu verwendete Phosphorsäure darf, wegen eines möglichen Alkaligehalts, nicht aus Knochen dargestellt seyn.

[2]) Journ. de Pharm. 1825. T. XI. p. 305.

[3]) List, Annalen der Chemie. Bd. 69. S. 125.

Digitized by Google

schmack- und geruchlos, in Wasser und Alkohol ganz unlöslich. Von Aether wird es leicht gelöst, weniger leicht von Terpenthinöl, Steinöl und concentrirter Essigsäure. Concentrirte Kalilauge hat selbst in der Wärme keine Einwirkung darauf. Es schmilzt leicht bei + 104° und bleibt dann, wie das verwandte Lactucon amorph. Beim weitern Erhitzen färbt es sich gelb und zersetzt sich mit dem Geruche nach verbranntem Kautschuk. Es nähert sich offenbar in seinen Eigenschaften dem Lactucon, auch findet zwischen ihnen eine gewisse Beziehung hinsichtlich der Zusammensetzung statt:

$$\text{Lactucon} = C_{40}H_{33}O_3$$
$$\text{Asclepion} = C_{40}H_{34}O_6. \qquad \textit{Wp.}$$

* Asparagin. Nach Piria[1]) enthalten die Wicken vor ihrer Blüthezeit, gleichviel ob sie im Dunkeln oder im Sonnenlicht gewachsen sind, eine nicht unbeträchtliche Menge Asparagin, Man schneidet die Pflanzen ab, nachdem sie etwa eine Höhe von 0,6 Meter erreicht haben, presst den Saft aus und dampft ihn in einem kupfernen Gefäfse ein. Dabei scheidet sich eine beträchtliche Menge Albumin ab. Wird darauf die davon abfiltrirte Flüssigkeit zur Syrupconsistenz eingedickt und sich selbst überlassen, so krystallisirt das Asparagin in reichlicher Menge aus. Zur weiteren Reinigung muss man es noch einige Male unter Zusatz von Thierkohle aus heifsem Wasser umkrystallisiren, worauf es in vollkommen klaren, grofsen Krystallen anschiefst. Piria erhielt auf diese Weise etwa 1,5 Procent vom Gewicht der angewandten Wicken. Derselbe hat zugleich beobachtet, dass die Wicken während der Blüthezeit nur noch geringe Mengen Asparagin und während der Reife gar keins mehr enthalten. Nach ihm verdankt der Saft der Wicken seine saure Reaction dem Gehalt an Asparagin. — Dessaignes und Chautard[2]) fanden es auch in den im Dunklen gewachsenen Georginen und Eibischpflanzen, nicht in den Kartoffelkeimen.

Das Asparagin und die Asparaginsäure stehen zur Aepfelsäure in einer ähnlichen Beziehung wie das Oxamid und die Oxaminsäure zur Oxalsäure. Das Asparagin ist das Amid der Aepfelsäure, und lässt sich leicht direct in dieselbe überführen, wenn man sie mit rauchender Salpetersäure behandelt, oder besser, wenn man in eine Auflösung derselben in der vierfachen Menge reiner Salpetersäure von 25° Baume einen Strom Stickoxydgas leitet. Die Zersetzung geht unter lebhafter Gasentwickelung (von Stickgas) vor sich. Wird nachher die freie Salpetersäure mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und der Niederschlag mit kochendem Wasser behandelt, so bleibt äpfelsaures Bleioxyd (s. d. Bd. I, S. 102) in geschmolzenem Zustande und von gelblicher Farbe zurück. Jene Umwandlung des Asparagins in Aepfelsäure lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$\underbrace{C_8H_8N_2O_6}_{\text{Asparagin}} + 2\,NO_3 = \underbrace{2\,HO.C_8H_4O_8}_{\text{Aepfelsäure.}} + 2\,HO + 4\,N.$$

Wie die Aepfelsäure selbst sich durch Gährung in Bernsteinsäure

[1]) Annal. de Chimie et de Phys. [3] T. XXII, pag. 160; auch Annal. d. Chemie Bd. 68, S. 343.

[2]) Journal de Pharmacie. [3] T. XIII, pag. 245; auch in Journ. für prakt. Chemie, Bd. 45, pag. 50.



Digitized by Google

verwandelt, so geht auch das unreine Asparagin, wenn man seine Auflösung eine Zeitlang sich überlässt, in Folge eines Gährungsprocesses vollkommen in diese Säure über. Die Lösung wird dabei alkalisch, nimmt den Geruch nach faulenden Thiersubstanzen an und bedeckt sich mit einer weifsen schleimigen, an Infusorien reichen Haut. — Eine wässerige Auflösung von reinem Asparagin bleibt unverändert. Das Asparagin verwandelt sich dabei unter Aufnahme von 4 Aeq. Wasser und Verlust von 2 Aeq. Sauerstoff in bernsteinsaures Ammoniak,

$$\underbrace{C_8H_8N_2O_6}_{\text{Asparagin}} + 4\,HO - 2\,O = \underbrace{2\,NH_4O.C_8H_4O_6}_{\text{bernsteins. Ammoniak.}}$$

doch entsteht dabei vermuthlich, wie bei der Gährung der Aepfelsäure, aufserdem noch Essigsäure und Kohlensäure, zu deren Bildung der abgegebene Sauerstoff dienen mag.

Wenn man die Aepfelsäure als einbasische Säure, der Formel: $HO.C_4H_2O_4$ entsprechend, betrachtet, so lässt sich die Zusammensetzung des Asparagins durch die Formel $C_4H_2O_3, NH_2$ ausdrücken. Allein abgesehen davon, dass die Aepfelsäure wahrscheinlich eine zweibasische Säure ist und ein zweimal so hohes Atomgewicht hat, scheint auch der Umstand, dass das Asparagin, nämlich zwei Aequivalente $C_4H_2O_3, NH_2$, sich unter Ausscheidung von 1 Aeq. Wasser mit verschiedenen Metalloxyden zu krystallisirbaren Verbindungen vereinigt, für die Ansicht zu sprechen, dass obige Formel verdoppelt werden müsse. Ob aber in dem Asparagin von der Zusammensetzung $C_8H_8N_2O_6$ ein Aeq. Wasser als solches präexistirt, oder erst bei der Vereinigung mit den Metalloxyden entsteht, dürfte schwierig zu bestimmen seyn.

Asparagin-Kupferoxyd: $CuO.C_8H_7N_2O_5$, entsteht durch Kochen beider mit Wasser, noch leichter aber, wenn man eine concentrirte Lösung von Asparagin in eine heifs gesättigte Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd giefst. Es tritt dabei entweder sogleich eine Trübung ein, oder die Verbindung setzt sich erst nach dem Kochen als schöner ultramarinblauer Niederschlag ab. Dieselbe ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem nur wenig, aber reichlich in Säuren und Ammoniak löslich. Durch Behandlung ihrer Lösung mit Schwefelwasserstoff wird Schwefelkupfer gebildet und Asparagin regenerirt (Piria).

Asparagin-Silberoxyd: $AgO.C_8H_7N_2O_5$. Wird Asparagin mit Silberoxyd gekocht, so scheidet sich jene Verbindung beim Erkalten als ein Haufwerk von fast schwarzen Krystallen ab, welche die Gestalt von Pilzen besitzen (Dessaignes und Chautard).

Asparagin-Zinkoxyd: $ZnO.C_8H_7N_2O_5$, auf dieselbe Weise gewonnen, schiefst in weifsen schuppenförmigen Krystallen an.

Eine der Formel: $C_8H_8N_2O_6 + 2(AgO.NO_5)$ entsprechend zusammengesetzte Verbindung von Asparagin mit salpetersaurem Silberoxyd soll sich beim Abdampfen der wässerigen Lösung beider in jenem Aequivalentverhältniss gemischten Substanzen in krystallinischen Scheiben absetzen (Dessaignes und Chautard).

Auch mit Oxalsäure geht das Asparagin eine Verbindung ein von der Zusammensetzung $(C_8H_8N_2O_6 + 2\,HO.C_2O_3) + 6$ aq., welche sich beim langsamen Abdampfen der die Substanz in jenem Aequivalentverhältniss enthaltenden Lösung in kleinen Krystallen abscheiden (Dessaignes und Chautard). *H. K.*

Digitized by Google

*Asparaginsäure. Im vorhergehenden Artikel ist bereits erwähnt, dass die Asparaginsäure als die Amidsäure der Aepfelsäure betrachtet werden müsse. Diese zuerst von Piria ausgesprochene Ansicht ist durch neuere Versuche von Wolff[1]) bestätigt worden, welcher sie direct aus saurem äpfelsauren Ammoniak darstellte. Die Umwandlung des letzteren Salzes in Asparaginsäure findet nach demselben statt, wenn man es in kleinen Portionen einer constanten Temperatur von 170⁰—190⁰ im Oelbade so lange aussetzt, bis sich keine Wasserdämpfe mehr entwickeln. Es schmilzt dabei zu einer hellen Masse, welche, wenn die Temperatur zu hoch steigt, eine dunkelrothe Farbe annimmt, und dabei in Folge zu heftiger Entwickelung von Wasserdämpfen den Hals des Gefäfses leicht verstopft. Mit den Wasserdämpfen entweicht nur wenig Ammoniak. Die nach gut geführter Operation zurückbleibende, röthlich weifse Masse wird mit heifsem Wasser ausgewaschen, bis sie weifs geworden ist und an das Wasser nichts mehr abgiebt. — Von dem Wasser wird dabei ein Körper aufgenommen, welcher sich beim Erkalten als feines, in der Flüssigkeit suspendirt bleibendes Pulver abscheidet, durch Zusatz von Säure aber sogleich gefällt wird. Mehrere Male im Wasser gelöst und durch Säure wieder niedergeschlagen zeigte er eine der Formel: $C_8H_3NO_4$ annähernd entsprechende Zusammensetzung. Wolff hält ihn für eine zu den Imiden gehörende, unreine (noch mit Asparaginsäure gemengte) Verbindung, durch Austritt von 4 Aeq. Wasser aus dem sauren äpfelsauren Ammoniak entstanden. —

Die Asparaginsäure befindet sich in dem nach dem Auswaschen jener röthlich weifsen Masse mit heifsem Wasser ungelöst gebliebenen weifsen Rückstande. Derselbe wird, um sie daraus zu gewinnen, längere Zeit mit Salzsäure oder Salpetersäure gekocht, worin sie sich löst. Letztere oxydirt die Asparaginsäure nicht, aber sie geht damit eine leicht lösliche Verbindung ein, und darf daher in nicht zu geringer Menge angewandt werden. Die saure Lösung wird so lange gekocht, bis sie sich auf Zusatz von Wasser nicht mehr trübt, und dann im Wasserbade zur Trockne verdampft, was wegen der Hartnäckigkeit, womit die freie, nicht chemisch gebundene Salpetersäure zurückgehalten wird, sehr lange währt. Die zurückbleibende, wenn alle freie Salpetersäure verjagt ist, krystallinische Masse ist im Wasser sehr leicht löslich; sie besteht aus einer Verbindung von Asparaginsäure und Salpetersäure. Um erstere rein abzuscheiden, wird die Hälfte der Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt, und dann die andere Hälfte hinzugefügt, worauf die Asparaginsäure, besonders nach Zusatz von Alkohol, auskrystallisirt, während salpetersaures Ammoniak gelöst bleibt. Auch kann man die Auflösung jener Verbindung mit Kalk neutralisiren, den asparaginsauren Kalk durch Alkohol fällen, und letzteres Salz nachher mit Oxalsäure zerlegen.

Obige Zersetzung des sauren äpfelsauren Ammoniaks in Asparaginsäure findet gleich der Umwandlung des sauren oxalsauren Ammoniaks in Oxaminsäure unter Ausgabe von 2 Aeq. Wasser statt, nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} NH_4O \\ HO \end{matrix}\right\} . C_8H_4O_8}_{\text{saures asparagins. Ammoniak}} - 2\,HO = \underbrace{HO . C_8H_6NO_7}_{\text{Asparaginsäure.}}$$

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 75, S. 293.

Die Asparaginsäure lässt sich auf demselben Wege wie das Asparagin (s. d. vorigen Art.) leicht wieder in Aepfelsäure zurückführen.

Die asparaginsauren Salze sind gröſstentheils im Wasser löslich, und besitzen einen an Fleischbrühe erinnernden Geschmack. Nach Pelouze besitzt die Säure groſse Neigung, basische Salze zu bilden. Das Kalisalz ist zerflieſslich, nicht krystallisirbar. Das Ammoniaksalz krystallisirt schwierig, und wird beim Verdunsten sauer. Das Baryt- und Kalksalz bilden beim Abdampfen eine gummiartige Masse, welche beim Erhitzen über 100° spröde wird und zerspringt. Letzteres verwandelt sich durch Aufnahme eines zweiten Aequivalents Kalk in ein krystallisirbares, alkalisch reagirendes, basisches Salz, welches die Bleioxyd-, Eisenoxyd- und Silberoxyd-Salze fällt. Das Magnesiasalz, sowohl das neutrale, als das basische bleibt beim Abdampfen der wässerigen Lösung als gummiartige Masse (nach Wittstock krystallinisch) zurück. Das Kupfersalz schlägt sich beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit einer Kupferoxydlösung mit bläulich weiſser Farbe nieder. Es ist in reinem Wasser wenig, aber in asparaginsaurem Natron beim Erwärmen zu einer dunkelblauen Flüssigkeit löslich, woraus das Kupfersalz beim Erkalten in kleinen blauen Nadeln anschieſst. Das Silbersalz von der Bd. I, S. 525 angegebenen Zusammensetzung schlägt sich beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als ein in Wasser wenig, in Ammoniak leicht lösliches Salz nieder. Es lässt sich ohne Zersetzung auf 100° erhitzen; bei 120° fängt es an, sich zu schwärzen, ohne an Gewicht abzunehmen.

Ein Doppelsalz von asparaginsaurem Bleioxyd mit salpetersaurem Bleioxyd, der Formel: $PbO.C_8H_6NO_7 + PbO.NO_5$ entsprechend, erhielt Piria einmal, als er die durch Umwandlung des Asparagins mit Salpetersäure in Asparaginsäure erhaltene saure Lösung mit Ammoniak neutralisirte und darauf mit essigsaurem Bleioxyd versetzte. Der anfangs entstehende Niederschlag löste sich beim gelinden Erwärmen wieder auf, und nach kurzer Zeit schied sich jenes Doppelsalz in glänzenden weiſsen Nadeln, vom Ansehen des ameisensauren Bleioxyds aus. Es ist in Wasser wenig löslich, wird aber beim Kochen zersetzt. Für sich in einem trockenen Luftstrome einer Temperatur von 150° ausgesetzt bleibt es unverändert, bei stärkerem Erhitzen tritt eine schwache Verpuffung ein. Es gelang Piria nicht, dieses Salz bei einem gleichen Verfahren zum zweiten Male wieder darzustellen.

Wie oben erwähnt, verbindet sich die Asparaginsäure mit Salzsäure und Salpetersäure zu sehr leicht löslichen Verbindungen, die sich ohne Zersetzung zur Trockne verdampfen lassen. Die Salpetersäureverbindung bleibt dabei, sobald alle freie Salpetersäure ausgetrieben ist, krystallinisch, im andern Falle als eine gummiartige Masse zurück.

Ob die Asparaginsäure, wie Bd. I, S. 523 angegeben ist, eine zweibasische, oder nach Analogie aller anderen Amidsäuren eine einbasische Säure sey, lässt sich noch nicht mit Bestimmtheit entscheiden, obschon die letztere Ansicht gröſsere Wahrscheinlichkeit für sich hat. Die nahen Beziehungen, worin die Bernsteinsäure, Aepfelsäure, das Asparagin und die Asparaginsäure zu einander stehen, drücken sich in folgenden Formeln aus:

Digitized by Google

Bernsteinsäure . . . . $2\,HO.\left\{\begin{matrix}(C_4H_4)\frown C_2O_3\\ C_2O_3\end{matrix}\right.$

Aepfelsäure . . . . . $2\,HO.\left\{\begin{matrix}(C_4H_4O_2)\frown C_2O_3\\ C_2O_3\end{matrix}\right.$

Asparagin . . . . . $(C_4H_4O_2)\frown C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\ NH_2\end{matrix}\right.;\ C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\ NH_2\end{matrix}\right.$

Asparaginsäure . . . $HO.\ (C_4H_4O_2)\frown C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\ NH_2\end{matrix}\right.;\ C_2O_3.$

Diesen Formeln liegt der Gedanke zum Grunde, dass die Bernsteinsäure und Aepfelsäure zweibasische Säuren seyen, und aus 2 Aeq. Oxalsäure bestehen, deren eine an den Paarling $C_4H_4$ (in der Bernsteinsäure) und an $C_4H_4O_2$ (in der Aepfelsäure) gebunden ist. Die Asparaginsäure stellt sich demnach als Oxaminsäure dar, in welche der Atomcomplex: $C_4H_4O_2$, als Paarling von Oxamid, mit übergegangen ist, während das Asparagin als eine Doppelverbindung von demselben gepaarten Oxamid mit Oxamid betrachtet werden kann.

Dieser Betrachtungsweise gemäfs würde die Asparaginsäure eine einbasische Säure seyn, und nebst dem Asparagin im hypothetisch wasserfreien Zustande 1 Aeq. Wasser mehr enthalten, als in ihrem Silbersalz und wie das Asparagin-Kupferoxyd. Es wäre denkbar, dass bei der Bildung der beiden letzteren Verbindungen 1 Aeq. Wasserstoff vom Amid des beiden gemeinschaftlichen Gliedes $(C_4H_4O_2)\frown C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\ NH_2\end{matrix}\right.$ durch 1 Aeq. jener Metalle vertreten würde, und dass demnach das Asparagin-Kupferoxyd eine der Formel: $(C_4H_4O_2)\frown C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\ N(HCu)\end{matrix}\right.;\ C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\ NH_2\end{matrix}\right.$, das asparaginsaure Silberoxyd aber die der Formel: $AgO.(C_4H_4O_2)\frown C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\ N(HAg)\end{matrix}\right.;$ $C_2O_3$ entsprechende Zusammensetzung besäfse. Diese, freilich noch sehr gewagte Annahme erhält durch die Thatsache einigermaafsen einen Halt, dass, wie Hofmann durch die Entdeckung und Bildungsweise des Methylanilins (s. Anilin, S. 236) u. s. w. unzweifelhaft dargethan hat, die Wasserstoffäquivalente des Amids durch andere Radikale vertreten werden können. *H. K.*

## Aspartsäure, syn. mit Asparaginsäure.

Assacou oder Ussacu, ist der brasilianische Name eines in die Familie der Euphorbiaceen gehörigen, *Hura brasiliensis Martius* genannten Baums. Sowohl in der Rinde, als auch, obwohl in geringerer Menge in dem Safte, ist ein scharfes Princip, welches sehr giftig wirkt, enthalten. Der eingedickte Saft, sowie die Abkochung der Rinde werden als Mittel gegen Elephantiasis angewendet. Auch bereiten die Eingebornen daraus Giftgetränke, gegen die man keine Gegengifte kennt. (Mérat et Gibert [1]). *V.*

Assamar, (von *assare*, braten, rösten, und *amarus*, bitter, also Röstbitter) nennt Reichenbach [2]) einen Stoff, der entsteht, wenn man

[1]) Pharm. Centralbl. 1849, S. 30.
[2]) Annalen der Chemie. Bd. 49. S. 3.

Digitized by Google

verschiedene Substanzen, wie Pflanzeneiweifs, Gummi, Kleber, Zucker, Stärke, Leim, Blutkuchen, Fleisch, Brot u. s. w. am Feuer oder auf einem Bleche an offener Luft bis zum Braunwerden röstet. Auf folgende Weise wird das Assamar im möglichst reinen Zustande dargestellt. Die gerösteten Substanzen werden rasch zerrieben, damit sie nicht Feuchtigkeit anziehen und dann mit eiskaltem absoluten Alkohol zu wiederholten Malen ausgezogen. Von den geklärten, weingelben Auszügen wird der gröfste Theil des Weingeists im Wasserbade abdestillirt. Ist der Rückstand in der Retorte syrupartig geworden, so setzt man ein wenig Wasser zu, wodurch eine geringe Trübung entsteht, und destillirt dann die letzte Portion des Alkohols vollends ab. Unter Umständen sammelt sich nun beim langsamen Erkalten auf der Oberfläche ein wenig erstarrendes Fett, das man abnimmt oder durch Aether löst und entfernt. Eine schwach saure Reaction der Masse wird durch Zusatz von etwas Kalkmilch gehoben, dann bringt man die Mischung bis nahe zur Siedhitze, wobei ein brauner, flockiger Niederschlag entsteht, und fügt von Neuem absoluten Alkohol in kleinen Portionen hinzu, bis der dadurch entstehende Niederschlag sich beim Erwärmen nicht wieder auflöst, sondern sich an die Gefäfswände absetzt. Nach dem Erkalten gieſst man den Alkohol von dem Niederschlage ab und destillirt. Der syrupartige Rückstand wird dann in der Wärme wieder mit absolutem Alkohol behandelt, der Alkohol nach dem Erkalten von einem etwa entstandenen Niederschlage abgegossen und durch Destillation entfernt. Dies Verfahren wird so oft wiederholt, bis sich der Syrup, ohne Niederschlag zu bilden, gänzlich in Alkohol auflöst. Zu der alkoholischen Auflösung wird nun etwas gewöhnlicher Aether hinzugesetzt. Es entsteht dadurch abermals ein Niederschlag, der sich an die Gefäfswände absetzt. Die davon abgegossene, geklärte Flüssigkeit wird hierauf im Wasserbade destillirt, bis der Rückstand eine dickliche Consistenz angenommen hat. Durch vorsichtiges Erhitzen kleiner Portionen desselben kann man ihn trocken und fest erhalten.

So dargestellt enthält das Assamar noch immer eine Spur von Kalkerde. Es ist ein fester, durchsichtiger, amorpher, bernsteingelber Körper, welcher leicht zerspringt. In der Wärme ist sein Geruch schwach gewürzhaft, der Geschmack ist angenehm bitter. Es ist nicht flüchtig, sondern schmilzt in gesteigerter Hitze erst und verkohlt sodann unter Ausstofsung von Dämpfen, welche beim Verbrennen einen angenehmen Geruch verbreiten. Das Assamar ist so hygroskopisch, dass es selbst dem Weingeist Wasser entzieht. Es löst sich in allen Verhältnissen in Wasser und ist ohne Zersetzung nur sehr schwer ganz davon zu befreien, selbst beim Erwärmen unter der Luftpumpe. Von Alkohol wird es um so leichter aufgelöst, je mehr derselbe Wasser enthält. Aether hat keine Wirkung darauf und schlägt das Assamar aus seiner Auflösung in Alkohol theilweise nieder. Durch Kochen mit Alkalien oder alkalischen Erden verliert das Assamar seine Bitterkeit, ohne dieselben zu neutralisiren; es wird davon zersetzt, Zusatz von Säuren bringt den bittern Geschmack nicht wieder hervor. Ueberhaupt zeigt es sehr wenige charakteristische Reactionen. Essigsaures Blei, schwefelsaures Eisenoxyd, schwefelsaures Kupfer, Platinchlorid, Zinnsalz geben keine Niederschläge damit. Goldchlorid giebt einen blauschwarzen Niederschlag; salpetersaures Silber wird reducirt; mit essigsaurem Kupfer entsteht im Sieden Kupferoxydul. Doppelt chromsaures Kali ist ohne Wirkung. Von Salpetersäure wird eine Assamarlösung im Sieden entfärbt, ohne dass sich Stickstoffoxyd entwickelt. Es

Digitized by Google

entsteht dabei weder Schleimsäure noch Kleesäure. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt es; Salzsäure ist ohne Wirkung. Chlorgas entfärbt eine Assamarlösung erst beim Erwärmen. Gallustinctur und Hausenblase sind ohne Wirkung; Ferment bringt keine Gährung hervor. Angebrannte Speisen haben ihre Bitterkeit vom Assamar. Der geröstete Kaffee enthält viel davon, auch in der braunen Brotrinde findet es sich und ertheilt derselben einen leicht bittern Geschmack. *Wp.*

Athamantin. Das Athamantin ist ein eigenthümlicher Stoff, der sich, nach Winckler und Schnedermann[1]), in den Wurzeln und Samen der *Athamanta Oreoselinum* findet. Aus den Blättern der Pflanze konnten sie es nicht darstellen, auch nicht aus den verwandten Species *A. Libanotis* und *A. Cervaria*. Seinem Verhalten nach reihet es sich den Fetten an, indem es sich in eine Säure und einen das Glycerin der Fette vertretenden Körper zerlegen lässt.

Formel: $C_{24} H_{15} O_7$.

Zur Darstellung desselben wird die getrocknete Wurzel der Bergpetersilie mit 80procentigem Weingeist warm ausgezogen, von dem filtrirten Auszuge Weingeist und Wasser abdestillirt und der Rückstand mit Aether behandelt, welcher unreines Athamantin daraus aufnimmt. Die Aetherlösung wird mit Thierkohle entfärbt, dann der Aether durch Destillation entfernt. Was zurückbleibt, löst man in warmem Weingeist von $60^0$—$65^0$. Aus dieser Auflösung setzen sich in der Kälte allmälig haarfeine, weifse, sternförmig gruppirte Krystalle ab. Je concentrirter die Lösung in Weingeist war, desto mehr sind die sich daraus abscheidenden Krystalle mit einem öligen Liquidum gemengt, welches als ein weniger reines Athamantin möglichst zu entfernen ist. Durch wiederholte Krystallisation und jedesmaliges Absondern der eingemengten Oeltropfen erhält man das Athamantin endlich als blendend weifse, atlasglänzende Masse von zusammengewebten, biegsamen Krystallen, ganz ähnlich dem langfaserigen Asbest. Obgleich diese Krystalle das Athamantin in völliger Reinheit darzustellen scheinen, so ist dies doch nicht der Fall. Unter Umständen, die man aber nicht ganz in seiner Gewalt hat, bekommt man dasselbe in grofsen, soliden, vollkommen farblosen Krystallen, deren Grundform ein Quadratoctaëder zu seyn scheint. Sie haben nicht nur eine etwas andere Zusammensetzung wie die haarfein krystallisirte Masse, sondern schmelzen auch bei einer bedeutend höhern Temperatur als diese. Winckler und Schnedermann erhielten sie einmal, als ein aus Weingeist in öliger Form abgeschiedenes Athamantin mit dem darüber befindlichen Weingeist längere Zeit bei + $20^0$ stehen blieb. Sie benutzten es zur Analyse; die fernere Untersuchung des Athamantins wurde mit der andern Form desselben vorgenommen.

Das Athamantin hat einen eigenthümlichen, ranzig seifenartigen Geruch, der besonders in der Wärme hervortritt, und einen ranzig bitterlichen, hintennach scharf kratzenden Geschmack. In Wasser ist es unlöslich. In kochendem Wasser bildet es niedersinkende Tropfen, die nach längerer Zeit krystallinisch erstarren. In Weingeist, selbst sehr schwachem, und in Aether ist es sehr leicht löslich und scheidet sich aus den gesättigten Lösungen beim Erkalten in öligen Tropfen ab. Eine wein-

[1]) Annalen der Chemie. Bd. 51, S. 315.

Digitized by Google

geistige Lösung von Athamantin wird durch Zusatz von Wasser zu einer milchähnlichen Flüssigkeit, aus der es sich nach Wochen theils in Krystallen, theils in compacten Massen abscheidet. Auch in Terpenthinöl und fetten Oelen ist das Athamantin leicht löslich. Die Lösungen werden durch Metallsalze nicht gefällt. Die grofsen soliden Krystalle des Athamantins schmelzen etwa bei + 79°, die haarfeinen werden schon bei + 59° — 60° flüssig. Im geschmolzenen Zustande ist es nach dem Erkalten terpenthinartig; erst nach längerer Zeit verwandelt es sich wieder in wawellitähnliche Krystalle. Das Athamantin ist nicht flüchtig; bei der trockenen Destillation giebt es neben andern Stoffen eine beträchtliche Menge Valeriansäure.

Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäuregas über Athamantin, so schmilzt es allmälig, indem das Gas absorbirt wird, zu einem klaren, gelbbraunen Liquidum, welches alsbald wieder zu einer mit feinen weifsen Nadeln durchwebten amorphen Masse erstarrt. Dieses Erstarren beginnt oft schon, ehe alles Athamantin mit Salzsäure verbunden ist; man muss daher das Gas rasch zuströmen lassen und durch Bewegen des Gefäfses dem schmelzenden Athamantin auf den Wänden desselben eine gröfsere Oberfläche zu geben suchen. Wird die flüssig gewordene Masse erwärmt, so entwickeln sich Blasen von Salzsäuregas, die bei 100° ein förmliches Kochen verursachen, und es destillirt zugleich wasserhaltige Valeriansäure. In dem Maafse, wie diese Gasentwickelung wieder aufhört, erstarrt das Liquidum zu einem festen Körper, welcher den Namen Oreoselon erhalten hat und im Athamantin die Stelle des Glycerins vertritt. Das Oreoselon (s. d. Art.) hat die Zusammensetzung $C_{14} H_5 O_3$, wenigstens liefs sich diese Formel am besten aus den Analysen desselben entwickeln.

| | |
|---|---|
| 1 Aeq. Oreoselon | $= C_{14} H_5 O_3$ |
| 1 Aeq. wasserhaltige Valeriansäure | $= C_{10} H_{10} O_4$. |
| 1 Aeq. Athamantin. | $= C_{24} H_{15} O_7$ |

Das Athamantin wird also unter dem Einfluss der Salzsäure geradeauf zersetzt in Valeriansäure und Oreoselon.

Es hält schwer, die Verbindung des Athamantins mit Salzsäure, welche ohne Zweifel hierbei anfangs entsteht, rein darzustellen, weil sie, kaum gebildet, sich schon wieder zersetzt. Nur einmal glückte es Winckler und Schnedermann durch Behandlung des nach dem Ueberleiten von Salzsäure erstarrten Athamantins mit Aether ein krystallinisches Pulver abzuscheiden, welches aus 1 At. Salzsäure und 1 At. Athamantin zusammengesetzt war. Gewöhnlich löste sich Alles ohne Rückstand in Aether sowohl als in Alkohol, und diese Auflösung verbreitete bald den Geruch nach Valerianäther, während ein Körper sich abschied, der Oreoselon zu seyn schien. — Jene krystallinische Substanz löste sich in Alkohol und Aether mit Leichtigkeit, die Auflösung hinterliefs nach dem Verdunsten zum Theil nadelförmige Krystalle, zum Theil eine amorphe Masse vom Ansehen des Oreoselons, letzteres ausschliefslich, wenn die Verdunstung in der Wärme geschah. Für sich erhitzt, schmolz die Verbindung schon unter 100°, das klare Liquidum entwickelte aber bald Gasblasen und trübte sich zugleich unter Abscheidung von Oreoselon. Mit Wasser zum Kochen erhitzt, schmolz sie ebenfalls zu öligen Tropfen, die aber allmälig sich wieder auflösten. Beim Erkalten schied sich aus der Auflösung ein Körper in mikroskopischen, prismatischen

Digitized by Google

Krystallen ab, der getrocknet eine blendendweifse, seideglänzende Masse darstellte. Er ist in Alkohol und Aether leicht löslich und bleibt beim Verdunsten des erstern in kleinen schuppigen Krystallen, des letztern in feinen Nadeln zurück. In verdünnter Kalilauge und in Aetzammoniak ist er mit gelber Farbe löslich und wird aus der Auflösung durch Säuren wieder in feinen Nadeln niedergeschlagen. Er enthält kein Chlor. Seine Analyse scheint auszuweisen, dass er aus dem Oreoselon durch Hinzutreten von 1 At. Wasser entsteht, so dass er eigentlich der Körper wäre, der in dem Athamantin mit wasserfreier Valeriansäure verbunden ist. Von der wasserhaltigen Benzoësäure, mit welcher er gleiche Zusammensetzung hat, unterscheidet er sich wesentlich durch die gelbe Farbe seiner Auflösung in Alkalien und dadurch, dass er sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen lässt. Die Bildung dieses Körpers gelingt übrigens nicht immer.

Schweflige Säure wirkt ganz ähnlich auf das Athamantin, wie Salzsäure. Unter dem Zuströmen des Gases wird es zuerst flüssig und erstarrt dann wieder krystallinisch, bald früher, bald später. Die krystallinische Verbindung schmilzt schon unter 100° und erstarrt bald wieder, indem sich Oreoselon abscheidet, während Valeriansäure und schweflige Säure frei werden. In Alkohol ist sie auflöslich und scheint beim freiwilligen Verdunsten desselben sich unzersetzt wieder auszuscheiden; beim Verdunsten in der Wärme bildet sich Valerianäther und Oreoselon wird ausgeschieden. Die Verbindung besteht aus 1 At. schwefliger Säure und 1 At. Athamantin.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Athamantin unter Erwärmung zu einer klaren, bräunlichen Flüssigkeit, welche einen starken Baldriangeruch verbreitet. Zusatz von Wasser bewirkt in der Auflösung einen starken, gelblichweifsen Niederschlag. Er enthält keinen Schwefel und scheint ein durch die Säure mehr oder weniger verändertes Oreoselon zu seyn. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt bei der Destillation Valeriansäure, getrübt durch eine flockige Substanz, die etwa ein Procent des Athamantins beträgt, nach dem Trocknen krystallinisch ist, über 100° schmilzt, in Alkohol und Aether sich leicht löst und beim Verdunsten in feinen Nadeln wieder anschiefst. Die Wirkung der Alkalien auf das Athamantin ist ganz ähnlich der auf die Fette. Es wird nämlich von Kalilauge in der Wärme, von sehr concentrirter schon in der Kälte aufgelöst. Vermischt man die klare, braune Lösung mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaction, so entwickelt sich der Geruch nach Valeriansäure und ein gelblichweifser Niederschlag wird ausgeschieden, dessen Ansehn und Zusammensetzung nicht immer gleich ist. Es scheint eine Verbindung von Oreoselon und Wasser zu seyn, mehr oder weniger verändert durch den Einfluss des Alkalis und der Wärme. Im frisch gefällten Zustande löst er sich mit gelber Farbe in Ammoniak. Diese Auflösung giebt mit essigsaurem Blei einen Niederschlag $= PbO . C_{14} H_5 O_3$. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Destilliren Valeriansäure, getrübt durch dieselbe flockige Substanz, die bei Zersetzung des Athamantins durch concentrirte Schwefelsäure entsteht. Wird der Rückstand von der Destillation mit Alkali neutralisirt, zur Trockne verdunstet und mit Alkohol behandelt, so zieht dieser noch etwas von dem durch den Einfluss des Alkalis aus dem Athamantin gebildeten Körper aus, das in Alkohol Unlösliche ist reines schwefelsaures Kali.

Digitized by Google

Kalk- und Barytwasser wirken eben so auf das Athamantin, nur langsamer. Ammoniak scheint ohne Wirkung zu seyn.

Nach Versuchen von Winckler und Schnedermann scheint das in der *Athamanta Oreoselinum* enthaltene ätherische Oel zur Valeriansäure oder zum Athamantin in keiner näheren Beziehung zu stehen. Das Oel ist gleich zusammengesetzt mit dem Terpenthinöl und verbindet sich auch wie dieses mit Salzsäuregas. *Wp.*

**Atomgewichte.** Die auffallende Annäherung der Atomgewichtszahlen vieler einfacher Körper zu einfachen Multipeln des Atomgewichtes des Wasserstoffs gab die erste Veranlassung, dass in neuerer Zeit die Bestimmung der Atomgewichte der meisten Körper mit grofser Sorgfalt wiederholt worden ist. Bei vielen hat es sich gezeigt, dass ihre Atomgewichte allerdings, so nahe als der Versuch es nur erreichen lässt, durch einfache Multipla des Wasserstoffatomgewichtes ausgedrückt werden. Nur in wenigen Fällen findet ein so einfaches Verhältniss nicht statt. Man hat sich daher wieder daran gewöhnt, sich derjenigen Zahlen zu bedienen, denen das Wasserstoffäquivalent als Einheit zu Grunde liegt. In der nachfolgenden Tabelle sind neben den Namen und Zeichen der einfachen Körper in der ersten Columne diejenigen Zahlen zusammengestellt, welche der Annahme des Atomgewichtes des Sauerstoffs = 100 und in der zweiten diejenigen, welche der Annahme des Wasserstoffäquivalents = 1 entsprechen.

## Atomgewichte der einfachen Körper.

| Name des Körpers. | Zeichen. | Aequivalente. | |
|---|---|---|---|
| | | O = 100 | H = 1 |
| Aluminium | Al | 170,900 | 13,694 |
| Antimon | Sb | 1612,903 | 129,239 |
| Arsen | As | 938,800 | 75,224 |
| Baryum | Ba | 856,770 | 68,541 |
| Beryllium | Be | 87,124 | 6,981 |
| Blei | Pb | 1294,645 | 103,738 |
| Boron | B | 136,204 | 10,914 |
| Brom | Br | 999,620 | 80,098 |
| Calcium | Ca | 250,000 | 20,000 |
| Cerium | Ce | 590,800 | 47,264 |
| Chlor | Cl | 443,280 | 35,517 |
| Chrom | Cr | 335,091 | 26,872 |
| Didym | D | 620,000 | 49,600 |
| Eisen, n. Erdm. u. March. | Fe | 350,100 | 28,000 |
| — nach Svanberg, Norlin, u. Berzelius | — | 350,527 | 28,087 |
| Erbium | E | — | — |
| Fluor | F | 237,500 | 19,000 |
| Gold | Au | 1229,165 | 98,491 |
| Jod | I | 1585,992 | 127,082 |
| Iridium | Ir | 1232,080 | 98,724 |
| Kadmium | Cd | 696,767 | 55,831 |

Digitized by Google

| Name des Körpers. | Zeichen. | Aequivalente | |
|---|---|---|---|
| | | O = 100 | H = 1 |
| Kalium | K | 488,856 | 39,171 |
| Kobalt | Co | 368,650 | 29,539 |
| Kohlenstoff, nach Marchand u. Erdmann (für H = 12,5) | C | 75,000 | 6,000 |
| — nach Berzelius | — | 75,120 | 6,019 |
| Kupfer | Cu | 395,600 | 31,699 |
| Lanthan | La | 588,000 | 47,040 |
| Lithium | Li | 81,660 | 6,543 |
| Magnesium, nach Marchand u. Scheerer | Mg | 150,190 | 12,015 |
| Mangan | Mn | 344,684 | 27,619 |
| Molybdän | Mo | 575,829 | 46,066 |
| Natrium | Na | 289,729 | 23,215 |
| — nach Pelouze | — | 287,170 | 22,973 |
| Nickel | Ni | 369,330 | 29,594 |
| Niobium | Nb | — | — |
| Norium | No | — | — |
| Osmium | Os | 1242,624 | 99,569 |
| Palladium | Pd | 665,477 | 53,323 |
| Pelopium | Pe | — | — |
| Phosphor | P | 392,041 | 31,414 |
| — nach Pelouze | — | 400,300 | 32,024 |
| Platin | Pt | 1232,080 | 98,724 |
| Quecksilber | Hg | 1250,000 | 100,000 |
| Rhodium | R | 651,962 | 52,240 |
| Ruthenium, nach Claus | Ru | 651,000 | 52,163 |
| Sauerstoff | O | 100,000 | 8,000 |
| Schwefel, nach Erdmann und Marchand | S | 200,000 | 16,000 |
| — nach Berzelius | — | 200,750 | 16,086 |
| Selen | Se | 495,285 | 39,686 |
| Silber | Ag | 1349,660 | 108,146 |
| Silicium, nach Berzelius | Si | 277,778 | 22,258 |
| Stickstoff | N | 175,060 | 14,027 |
| Strontium, nach Pelouze | Sr | 548,020 | 43,841 |
| Tantal | Ta | 1148,365 | 92,016 |
| Tellur | Te | 801,760 | 64,244 |
| Terbium | Tb | — | — |
| Thorium | Th | 743,860 | 59,604 |
| Titan | Ti | 301,550 | 24,158 |
| Uran | U | 742,875 | 59,525 |
| Vanadium | V | 856,892 | 68,661 |
| Wasserstoff | H | 12,500 | 1,000 |
| Wismuth | Bi | 1330,377 | 106,600 |
| Wolfram | W | 1188,360 | 95,221 |
| Yttrium | Y | — | — |
| Zink | Zn | 406,594 | 32,579 |
| Zinn | Sn | 725,000 | 58,000 |
| Zirkonium | Zr | 419,728 | 33,632 |



Digitized by Google

Atomvolum ist die gebräuchlichere, aber streng genommen weniger passende Bezeichnung für die relativen Volume, welche solchen Massen verschiedener Substanzen, die den Aequivalent- oder Atomgewichten proportionirt sind, entsprechen. Andere für diesen Begriff vorgeschlagene oder gebrauchte Bezeichnungen sind: specifisches Volum, Aequivalentvolum, Molecularvolum, welche alle mit Atomvolum gleichbedeutend sind.

Die Aequivalent- oder Atomgewichte geben die Gewichtsverhältnisse an, nach welchen sich die Körper zu chemischen Verbindungen vereinigen. Die Atomvolume geben die Volume an, welche jene Gewichte erfüllen, oder sie geben an, nach welchen Volumverhältnissen die Körper zu chemischen Verbindungen sich vereinigen.

Wenn die Atomgewichte zweier Körper sich verhalten wie $A$ zu $B$, ihre specif. Gewichte wie $a$ zu $b$, so verhalten sich die Volume, welche durch jene Atomgewichte $A$ und $B$ erfüllt werden, wie $\frac{A}{a}$ zu $\frac{B}{b}$; letztere Quotienten geben die Atomvolume; **das Atomvolum eines Körpers ist also ausgedrückt durch den Quotienten aus seinem specifischen Gewicht in sein Atomgewicht.**

Es ist unmöglich, die Eigenschaften eines einzelnen Atoms eines Körpers unmittelbar zu untersuchen. Auf das Verhältniss der Gewichte der einzelnen Atome zweier verschiedener Körper kann man aus dem Verhältniss der Gewichte gröfserer Mengen von beiden schliefsen, wenn man Grund hat, in jeder dieser gröfseren Mengen gleich viel einzelne Atome anzunehmen, oder wenn die Voraussetzung gerechtfertigt ist, dass die Anzahl der einzelnen Atome in der einen gröfseren Menge zu der in der anderen in einem einfachen und bekannten Verhältnisse stehe. — Das specif. Gewicht lässt sich gleichfalls nicht für einzelne Atome, sondern nur für gröfsere Mengen oder Aggregate von Atomen bestimmen, aber während man bezüglich des Atomgewichts auf das Verhältniss der Gewichte einzelner Atome verschiedener Körper schliefsen kann, ist dieses bezüglich des specif. Gewichtes nicht eben so der Fall. In jedem Aggregat von Atomen berühren sich diese nicht unmittelbar, sondern sie sind durch Zwischenräume — nach der gewöhnlichen Annahme durch Wärmesphären, welche jedes einzelne Atom umgeben — getrennt. Das Vorhandenseyn dieser Zwischenräume hat keinen Einfluss auf das Gewicht des Aggregats von Atomen, wohl aber einen auf das Volum und mithin auf das specif. Gewicht desselben. Während man für solche Massen zweier Körper, für welche die Voraussetzung eines Gehalts an gleich viel Atomen gerechtfertigt erscheint, das Verhältniss der absoluten Gewichte der Massen auch als das der Atomgewichte beider Körper betrachten kann, darf das Verhältniss der specif. Gewichte der Massen als das der specif. Gewichte der einzelnen Atome nur dann betrachtet werden, wenn die Zwischenräume im Vergleich zu dem Volum der Atome selbst verschwindend klein sind, oder wenn bei jedem der Körper die Gröfse der Zwischenräume zu dem von den Atomen selbst erfüllten Raume in demselben Verhältnisse steht. Aber es ist kein Anhaltspunkt vorhanden, wann man einen der beiden letzteren Umstände voraussetzen dürfte. Die Quotienten aus den beobachteten specif. Gewichten in die Atomgewichte geben somit nicht das Verhältniss der Volume je eines Atoms der verschiedenen Körper, sondern nur das der Volume sol-

Digitized by Google

cher Quantitäten, welche durch die Atomgewichte ausgedrückt werden und mithin eine gleich grofse Anzahl Atome einschliefsen; diese Volume aber sind aufser durch den Raum der Atome selbst auch noch durch die sie umhüllenden Wärmesphären erfüllt. Der als Atomvolum bezeichnete Quotient aus dem specif. Gewicht in das Atomgewicht lässt sich also nur betrachten als das relative Volum eines einzelnen Atoms sammt der es umgebenden Wärmesphäre, nicht als das relative Volum eines einzelnen Atoms für sich.

Es ist klar, dass bei jeder veränderten Ansicht über die Zahl, durch welche das Atomgewicht eines Körpers auszudrücken ist, auch das Atomvolum sich anders ergeben wird; die Atomvolume werden durch andere Zahlen ausgedrückt, wenn man von Atomgewichten ausgeht, die sich auf O = 100 beziehen, als wenn man solche zu Grunde legt, die sich auf H = 1 beziehen. In Uebereinstimmung mit den in diesem Werke sonst gebrauchten Atomgewichten gehen wir hier von den ersteren aus.

Die Zahlen für die Atomvolume sind natürlich nur relative, sie drücken nur ein Verhältniss aus, und jede hat nur in Beziehung auf andere eine Bedeutung. Das Atomgewicht des Schwefels ist 200, sein specif. Gewicht 1,98; das Atomgewicht des Bleies ist 1295, sein specif. Gewicht 11,39; die Atomvolume von Schwefel und Blei verhalten sich wie $\frac{200}{1{,}98}$ zu $\frac{1295}{11{,}39}$ oder wie 101 zu 114. Eine bestimmtere aber willkürlichere Bedeutung erhalten die Zahlen für die Atomvolume, wenn man die Atomgewichte sich auf eine bestimmte Gewichtseinheit bezogen denkt. Bezieht man diese z. B. auf Gramme (so dass die Atomgewichte 200 für Schwefel und 1295 für Blei ausdrücken, dass sich 200 Gramme Schwefel mit 1295 Grammen Blei verbinden), so bedeuten die Atomvolume Cubikcentimeter (da das specif. Gewicht für jede feste oder flüssige Substanz ausdrückt, wie viel Grm. ein Cubikcentimeter derselben wiegt); 200 Grm. Schwefel erfüllen einen Raum von 101 Cubikcentimeter, 1295 Grm. Blei einen Raum von 214 Cubikcentimeter; mit 101 Cubikcentimetern Schwefel verbinden sich 114 Cubikcentimeter Blei zu Schwefelblei.

Der Begriff des Atomvolums geht aus der gleichzeitigen Betrachtung des Atomgewichts und des specif. Gewichts hervor und drückt das zwischen beiden stattfindende Verhältniss aus. Es sind somit in diesem Artikel die Gesetzmäfsigkeiten zu besprechen, welche hinsichtlich der Beziehungen zwischen Atomgewicht und specif. Gewicht erkannt worden sind; es sind die Versuche kurz zu berühren, welche man gemacht hat, um Beziehungen zwischen den Atomvolumen der Verbindungen und denen ihrer Bestandtheile nachzuweisen. Mit der gröfsten Bestimmtheit sind gesetzmäfsige Beziehungen zwischen specif. Gewicht und Atomgewicht oder Regelmäfsigkeiten bezüglich des Atomvolums bei gasförmigen Körpern festgestellt, deren Erörterung hier zunächst folgen mag.

Digitized by Google

## Atomvolum gasförmiger Substanzen.

Die Atomvolume gasförmiger, unzerlegter wie zusammengesetzter, Substanzen sind entweder gleich grofs oder sie stehen in einfachen Verhältnissen zu einander. Beispielsweise folgen hier die Atomvolume der unzerlegten Körper, deren specif. Gewichte im gasförmigen Zustande man kennt, und einiger Verbindungen.

| Substanz | Formel | Atom-gewicht | Specif. Gewicht (Luft = 1) | Atom-volum |
|---|---|---|---|---|
| Schwefel | S | 200 | 6,645 | 30,1 |
| Sauerstoff | O | 100 | 1,106 | 90,4 |
| Phosphor | P | 400 | 4,424 | 90,4 |
| Arsenik | As | 939 | 10,39 | 90,4 |
| Arsenige Säure | $AsO_3$ | 1239 | 13,71 | 90,4 |
| Wasserstoff | H | 12,5 | 0,0691 | 180,8 |
| Stickstoff | N | 175 | 0,968 | 180,8 |
| Chlor | Cl | 443,3 | 2,452 | 180,8 |
| Brom | Br | 999 | 5,526 | 180,8 |
| Jod | I | 1586 | 8,772 | 180,8 |
| Quecksilber | Hg | 1250 | 6,914 | 180,8 |
| Wasser | HO | 112,5 | 0,622 | 180,8 |
| Schwefelwasserstoff | HS | 212,5 | 1,175 | 180,8 |
| Kohlensäure | $CO_2$ | 275 | 1,521 | 180,8 |
| Stickoxydul | NO | 275 | 1,521 | 180,8 |
| Stickoxyd | $NO_2$ | 375 | 1,037 | 361,6 |
| Chlorwasserstoff | HCl | 455,8 | 1,260 | 361,6 |
| Ammoniak | $NH_3$ | 212,5 | 0,588 | 361,6 |
| Chloräthyl | $C_4H_5Cl$ | 805,8 | 2,228 | 361,6 |
| Valerians. Aethyloxyd | $C_{14}H_{14}O_4$ | 1625 | 4,494 | 361,6 |

Ein Atomgewicht irgend einer gasförmigen Substanz erfüllt also entweder einen eben so grofsen Raum, wie ein Atomgewicht Sauerstoff unter denselben Umständen (demselben Druck und derselben Temperatur), oder einen Raum, welcher zu dem eines Atomgewichts Sauerstoff in einem einfachen Verhältnisse steht. Bei einzelnen Körpern, z. B. Säuren aus der Reihe $C_nH_nO_4$, Camphorarten, Phosphorchlorid u. a., zeigt sich erst bei Temperaturen, welche bedeutend hoch über dem Siedepunkt liegen, ein constantes und einfaches Verhältniss zwischen dem von 1 Atomgewicht der Substanz erfüllten Raum und dem von 1 Atomgewicht Sauerstoffgas; bei andern, z. B. den Alkohol- und den Aetherarten, schon bei Temperaturen, welche dem Siedepunkte nahe liegen. — Bei organischen Verbindungen ist es bei weitem am häufigsten der Fall, dass ein Atomgewicht derselben im Gaszustand einen viermal so grofsen Raum einnimmt, als ein Atomgewicht Sauerstoff unter denselben Umständen, oder, wie man sich gewöhnlich ausdrückt, dass ein Atomgewicht im Gaszustand auf vier Volume condensirt ist.

Digitized by Google

## Atomvolum fester und flüssiger Körper.

**Das Atomvolum der festen und flüssigen Elemente, welche in Beziehung auf ihr specif. Gewicht genauer bekannt sind, ist in folgender Tabelle gegeben.**

| Substanz | Formel | Atom-gewicht | Specif. Gewicht (Wasser = 1) | | Atom-volum |
|---|---|---|---|---|---|
| **Antimon** . | Sb | 1613 | 6,72 | Marchand u. Scheerer | 240 |
| **Arsen** . . . | As | 939 | 5,63 | Karsten | 167 |
| **Blei** . . . . | Pb | 1295 | 11,39 | Karsten | 114 |
| **Brom** . . . | Br | 999 | 3,19 | Pierre | 313 |
| **Chlor** . . . | Cl | 443,3 | 1,33 | Faraday | 333 |
| **Chrom** . . | Cr | 335 | 7,01 | Bunsen u. Frankland | 47 |
| **Eisen** . . . | Fe | 350 | 7,84 | Broling | 45 |
| **Gold** . . . | Au | 1229 | 19,34 | G. Rose | 64 |
| **Jod** . . . . | I | 1586 | 4,95 | Gay-Lussac | 320 |
| **Iridium** . . | Ir | 1232 | 21,80 | Hare | 57 |
| **Kadmium** . | Cd | 697 | 8,69 | Stromeyer | 80 |
| **Kalium** . . | K | 489 | 0,86 | Gay-Lussac u. Thénard | 569 |
| **Kobalt** . . | Co | 369 | 8,51 | Berzelius | 43 |
| **Kupfer** . . | Cu | 396 | 8,95 | Marchand u. Scheerer | 44 |
| **Mangan** . . | Mn | 345 | 8,01 | John | 43 |
| **Molybdän** . | Mo | 596 | 8,64 | Bucholz | 69 |
| **Natrium** . | Na | 288 | 0,97 | Gay-Lussac u. Thénard | 297 |
| **Nickel** . . | Ni | 369 | 8,82 | Tupputi | 42 |
| **Palladium** . | Pa | 665 | 11,80 | Wollaston | 56 |
| **Phosphor** . | P | 400 | 1,96 | Schrötter | 204 |
| **Platin** . . . | Pt | 1232 | 21,53 | Wollaston | 57 |
| **Quecksilber** | Hg | 1250 | 13,60 | Regnault | 92 |
| **Rhodium** . | R | 652 | 11,2 | Cloud | 58 |
| **Schwefel** . | S | 200 | 1,98 | Marchand u. Scheerer | 101 |
| **Selen** . . . | Se | 495 | 4,81 | Schaffgotsch | 102 |
| **Silber** . . . | Ag | 1350 | 10,57 | G. Rose | 128 |
| **Tellur** . . . | Te | 802 | 6,24 | Berzelius | 128 |
| **Wismuth** . | Bi | 1330 | 9,80 | Marchand u. Scheerer | 136 |
| **Wolfram** . | W | 1188 | 17,22 | Allen u. Aiken | 69 |
| **Zink** . . . | Zn | 406 | 6,92 | Karsten | 59 |
| **Zinn** . . . | Sn | 725 | 7,29 | Karsten | 95 |

Die Atomvolume dieser festen und flüssigen Elemente zeigen keineswegs eine solche einfache Regelmäfsigkeit, wie sie hinsichtlich der Atomvolume der gasförmigen Elemente aufser Zweifel gesetzt ist. Beachtet muss indess werden, dass die Atomvolume der festen und flüssigen Elemente keineswegs für gleiche Umstände ermittelt sind. Einige (Quecksilber, Brom, Chlor) wurden auf ihr specif. Gewicht im flüssigen Zustande, die andern auf diese Eigenschaft im festen Zustande untersucht. Das specif. Gewicht, und mithin auch das Atomvolum, wird durch die Wärme verändert, und wahrscheinlich sind die verschiedenen Körper hinsichtlich ihres specif. Gewichts nur bei solchen Temperaturen einander vergleichbar, wo die Wärme in gleichem Grade auf sie einwirkt, die festen Körper



Digitized by Google

vielleicht bei ihren Schmelztemperaturen, die flüssigen bei solchen Temperaturen, bei welchen ihre Dämpfe gleiche Spannkraft haben. Die oben angegebenen specif. Gewichte und daraus abgeleiteten Atomvolume gelten aber alle für Temperaturen, welche der mittleren ziemlich nahe liegen, d. h. zum Theil für Temperaturen, welche von den Schmelzpunkten nicht weit abstehen (wie bei Kalium, Natrium, Phosphor u. a.), zum Theil für Temperaturen, welche von den Schmelzpunkten sehr weit abstehen (wie bei Platin u. a.). Es sind mithin viele Umstände vorhanden, welche verhindern, dass hinsichtlich der Atomvolume nichtgasförmiger Elemente bestehende Regelmäfsigkeiten durch die in der obigen Tabelle enthaltenen Zahlen angezeigt werden. Doch weisen schon diese Zahlen gewisse Uebereinstimmungen nach, dass nämlich chemisch-ähnliche Elemente häufig sehr annähernd gleiche Atomvolume besitzen. Dies ist z. B. der Fall bei Schwefel und Selen; bei Brom, Chlor und Jod; bei Chrom, Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan und Nickel; bei Molybdän und Wolfram; bei Iridium, Palladium, Platin und Rhodium; äquivalente Gewichtsmengen der Glieder einer jeden solchen Gruppe erfüllen nahezu gleich grofsen Raum. Das Atomvolum des Silbers steht zu dem des Goldes in einem einfachen Verhältnisse, 2 : 1. Manche dieser Uebereinstimmungen dürften schärfer hervortreten, und für andere Elemente Gesetzmäfsigkeiten sich zeigen, die jetzt noch nicht nachgewiesen werden können, wenn die Elemente auf ihr specif. Gewicht und Atomvolum unter übereinstimmenden Umständen, in dem oben angezeigten Sinne, untersucht werden.

Für Verbindungen ist Gleichheit des Atomvolums für den Fall nachgewiesen, dass Isomorphismus stattfindet. Körper, welche bei ähnlicher atomistischer Zusammensetzung ganz gleiche Krystallform besitzen, haben auch gleich grofses Atomvolum; äquivalente Gewichtsmengen von ihnen erfüllen gleich grofse Räume, oder ihre specif. Gewichte verhalten sich wie die Atomgewichte. Fast genau gleiche Krystallform besitzen z. B. der kohlensaure Strontian (Strontianit, $SrO.CO_2$) und das kohlensaure Bleioxyd (Weifsbleierz, $PbO.CO_2$); die Atomgewichte dieser beiden Verbindungen sind 924 und 1670, die specif. Gewichte, nach Mohs, 3,60 und 6,47, die Atomvolume mithin $\frac{924}{3,60} = 256$ und $\frac{1670}{647} = 258$, also fast genau gleich.

Bei isomorphen Verbindungen, deren Krystallgestalt nur annähernd gleich ist, zeigen sich die Atomvolume um so annähernder gleich grofs, je mehr Uebereinstimmung in der Gröfse der entsprechenden Winkel und den Axenverhältnissen stattfindet. Einer kleineren oder gröfseren Verschiedenheit in dem Atomvolum entspricht in einem solchen Falle auch eine kleinere oder gröfsere Verschiedenheit in der Krystallform, einer Veränderung in der Gröfse des Atomvolums — wie sie z. B. dadurch hervorgebracht werden kann, dass ein Bestandtheil einer Verbindung theilweise durch einen andern ersetzt wird — auch eine Veränderung in der Krystallform. Auch ohne Veränderung der Zusammensetzung kann eine Aenderung des Atomvolums hervorgebracht werden, nämlich durch Aenderung der Temperatur (je nach welcher das specif. Gewicht und mithin auch das Atomvolum verschieden grofs ist); auch einer so hervorgebrachten Aenderung des Atomvolums entspricht eine Aenderung der Krystallform (die durch Mitscherlich entdeckte Winkeländerung durch Erwärmung). Nur bei Krystallen des regulären Systems wird durch Erwärmung keine Winkeländerung hervorgebracht, und in diesem Systeme kann

Digitized by Google

also Gleichheit der Form bei Verschiedenheit in dem Atomvolum stattfinden.

Annähernde Gleichheit der Atomvolume findet mitunter auch bei solchen Verbindungen statt, welche zwar grofse Uebereinstimmung in der Krystallform, aber keine Analogie in der Zusammensetzung haben, wo sich aber eine gewisse Analogie in der Zusammensetzung herausstellt, wenn man 2 Atomgewichte der einen Verbindung mit 1 Atomgewicht der andern vergleicht; die durch diese Atomgewichte erfüllten Räume ergeben sich annähernd gleich grofs. Nahe übereinstimmende Krystallform zeigen z. B. salpetersaures Natron und kohlensaurer Kalk (Kalkspath),

| | Atomgewicht. | Specif. Gewicht. (nach Karsten). | Atomvolum. |
|---|---|---|---|
| $NaO.NO_5) = Na\,N\,O_6$ | 1063 | 2,26 | 470 |
| $2\,(CaO.CO_2) = Ca_2\,C_2\,O_6$ | 1250 | 2,70 | 463 |

oder salpetersaures Kali und kohlensaurer Baryt (Witherit).

| | Atomgewicht. | Specif. Gewicht. | Atomvolum. |
|---|---|---|---|
| $KO.NO_5 = K\,N\,O_6$ | 1264 | 2,10 | 600 |
| $2\,(BaO.CO_2 = Ba_2\,C_2\,O_6$ | 2462 | 4,30 | 573 |

Es scheint hier ein Zusammenhang zwischen der annähernd analogen Zusammensetzung, der übereinstimmenden Krystallgestalt und der Uebereinstimmung der Atomvolume zu bestehen. Doch kann man keineswegs die Uebereinstimmung der Atomvolume als die Ursache der Uebereinstimmung in der Krystallform betrachten und letztere aus ersterer erklären; gleiche Form bedingt zwar bei analog zusammengesetzten Körpern Gleichheit der Atomvolume, aber Gleichheit der Atomvolume bedingt bei solchen Körpern keineswegs Gleichheit der Krystallform. Am wenigsten darf man es versuchen, bei Substanzen, deren Zusammensetzung sich in keiner Weise als eine analoge auffassen lässt, die etwa stattfindende Uebereinstimmung in der Krystallform aus der Gleichheit oder einem einfachen Verhältnisse der Atomvolume erklären zu wollen.

Aequivalente Gewichtsmengen verschiedener Körper, welche isomorph sind, erfüllen gleich grofsen Raum; äquivalente Gewichtsmengen eines und desselben Körpers in seinen verschiedenen Zuständen, wie sie bei Dimorphismus möglich sind, erfüllen hingegen verschiedene grofse Räume. Ein Körper, welcher dimorph ist, hat nämlich in jeder seiner Modificationen ein besonderes specif. Gewicht und somit auch ein besonderes Atomvolum.

In welchen Beziehungen das Atomvolum einer festen oder flüssigen Verbindung zu den Atomvolumen ihrer Bestandtheile steht, oder mit welchen Atomvolumen diese Bestandtheile in der Verbindung anzunehmen seyen, ist noch nicht mit Sicherheit erforscht; doch sind auch in dieser Hinsicht gewisse Regelmäfsigkeiten aufgefunden worden, und Erklärungen lassen sich geben, welche, wenn auch zum Theil auf Hypothesen beruhend, für eine grofse Anzahl beobachteter Thatsachen einfache Ausdrücke bieten.

Was das Atomvolum fester Körper betrifft, so ist die wichtigste hier entdeckte Regelmäfsigkeit die von Schröder gefundene: dass, wenn man von den Atomvolumen analoger Verbindungen die Atomvolume der entsprechenden Bestandtheile abzieht, für das Atomvolum des gemeinsamen Bestandtheils in vielen Fällen ein gleicher Rest bleibt. Analoge Verbindungen sind z. B. Kupferoxyd und Zinkoxyd; die Atomvolume desselben sind



Digitized by Google

76 und 91 (wenn die Atomgewichte zu 496 und 506, die specif. Gewichte zu 6,53 und 5,55 gesetzt werden). Zieht man von diesen die Atomvolume der entsprechenden Metalle (S. 417) ab, so erhält man für das Atomvolum des gemeinsamen Rests (1 Atomgewicht Sauerstoff) dieselbe Zahl: 76 — 44 = 32 und 91 — 59 = 32.

Diese Regelmäfsigkeit lässt sich auch in folgender Weise ausdrücken: Aequivalente Gewichtsmengen verschiedener Elemente nehmen bei gleicher chemischer Veränderung häufig nicht nur um gleich viel an Gewicht, sondern auch um gleichviel an Volumen zu. — Denkt man sich wieder die Atomgewichte als Gramme bedeutend, so sind äquivalent Pb = 1295 Gramme Blei und Ag = 1350 Gramme Silber. 1295 Gramme Blei erfüllen einen Raum von 114 Cubikcentimeter, 1350 Gramme Silber einen Raum von 128 Cubikcentimeter. Bei der Verwandlung beider Metalle in salpetersaures Oxyd zeigt sich eine gleiche Gewichtsvermehrung (um $\dot{N}$ und $O_6$, d. i. um 775 Gramme) und auch eine gleiche Volumvermehrung. Die entstehenden 2070 Gramme salpetersaures Bleioxyd (specif. Gewicht 4,40) erfüllen nämlich einen Raum von 472 Cubikcentimeter, und die entstehenden 2125 Gramme salpetersaures Silberoxyd (specif. Gewicht 4,37) einen Raum von 486 Cubikcentimeter; durch das Zutreten von 600 Grammen Sauerstoff und 175 Grammen Stickstoff ist in dem einen wie in dem andern Fall eine Volumvermehrung um 358 Cubikcentimeter verursacht worden.

Diese Erscheinungen lassen sich sehr einfach in der Annahme zusammenfassen, das Atomvolum des Bleies oder des Silbers sey in dem salpetersauren Salze unverändert so, wie es diesen Metallen auch im isolirten Zustande zukommt, das Atomvolum der Elemente $\dot{N}O_6$ zusammengenommen, durch deren Zutritt ein Metall zu einem salpetersauren Salze wird, sey aber in den salpetersauren Salzen = 358.

In ähnlicher Weise hat man für andere Verbindungen Annahmen versucht, welche einen einfachen Ausdruck für die Beziehungen abgeben, in welchen das Atomvolum der Verbindung zu dem eines Bestandtheils steht. Bei der Oxydation von 1295 Grammen (Pb) Blei (= 114 Cubikcentimeter) zu Bleioxyd (PbO), von 396 Grammen (Cu) Kupfer (= 44 Cubikcentimeter) zu Kupferoxyd (CuO), von 406 Grm. (Zn) Zink (= 59 Cubikcentimeter) zu Zinkoxyd (ZnO) findet neben gleicher Zunahme an Gewicht (um 100 Gramme, = O) auch gleiche Zunahme an Volum, um etwa 32 Cubikcentimeter, statt. Bei der Oxydation von 700 Grammen ($Fe_2$) Eisen (= 90 Cubikcentimeter) zu Eisenoxyd ($Fe_2O_3$), d. h. bei der Aufnahme von 300 Grammen Sauerstoff, findet eine Volumvergröfserung um etwa 96 = 3 × 32 Cubikcentimeter statt. Der einfachste Ausdruck für diese Regelmäfsigkeit ist die Annahme, in diesen Oxyden erfülle jedes Metall noch denselben Raum, wie im isolirten Zustande, 100 Gramme Sauerstoff aber erfüllen in ihnen einen Raum von etwa 32 Cubikcentimeter, oder das Atomvolum des Sauerstoffs sey in diesen Oxyden annähernd = 32.

Zu einer bestimmten Vorstellung über die Art, welche Raumerfüllung man den einzelnen Bestandtheilen einer Verbindung in derselben beilegen soll, gelangt man also durch die Betrachtung, einen wie grofsen Raum in verschiedenen aber analogen Verbindungen der gemeinsame Bestandtheil einnimmt, wenn man voraussetzt, die anderen Bestandtheile dieser Verbindungen erfüllen in ihnen noch denselben Raum, wie im isolirten Zustande. Diese Betrachtungsweise führt zu befriedigenden Resultaten bei

Digitized by Google

den Verbindungen der sogenannten schweren Metalle. Nimmt man an, es haben diese in ihren Verbindungen dasselbe Atomvolum wie im isolirten Zustande, so ergeben sich für die Atomvolume der mit ihnen verbundenen andern Elemente Zahlen, welche häufig grofse Regelmäfsigkeiten zeigen, sofern sich aus verschiedenen Verbindungen für das Atomvolum desselben Elements (z. B. für O in den Seite 420 angegebenen Beispielen) oder desselben Complexes von Elementen (z. B. für $NO_6$ in den S. 420 angegebenen Beispielen) sehr annähernd dieselbe Zahl ableitet.

Für die leichten Metalle (die der Alkalien und Erden) lässt sich nicht annehmen, sie erfüllen in ihren Verbindungen einen eben so grofsen Raum, wie der ist, welchen sie nach den vorliegenden Beobachtungen im isolirten Zustande einnehmen. 489 Gramme Kalium (1 Atomgewicht) erfüllen z. B. einen Raum = 569 Cubikcentimeter; bei der Umwandlung in schwefelsaures Salz entstehen hieraus 1089 Gramme schwefelsaures Kali, welche etwa 420 Cubikcentimeter erfüllen; das hierin enthaltene Kalium kann unmöglich den gröfsern Raum von 569 Cubikcentimeter einnehmen. Eine Bestimmung, ein wie grofses Volum ein derartiges leichtes Metall in gewissen Verbindungen, z. B. in seinen Salzen, einnimmt, lässt sich in der Art versuchen, dass man von dem Volum eines Salzes des leichten Metalls das Volum der andern damit verbundenen Elemente, wie sich dies durch Betrachtung an den Salzen schwerer Metalle ergab (vergl. z. B. S. 420), abzieht und den Rest als das Volum betrachtet, welches dem leichten Metall in der Verbindung zukommt.

Nach diesen Ansichten wurde zu bestimmen versucht, wie man die Atomvolume von Verbindungen entstehend sich denken kann. Es erschien gerechtfertigt, durch die Uebereinstimmung, welche die Rechnung nach den folgenden Annahmen mit den Beobachtungen ergab, das Atomvolum von $NH_4$ in seinen Salzen = 218, von Ba = 143, von Ca = 60, von K = 234, von Mg = 40, von Na = 130, von Sr = 108 zu setzen; das Atomvolum von $CO_3$ (dem Complex von Elementen, durch dessen Zutritt zu einem Atomgewicht eines Metalles ein kohlensaures Salz entsteht) = 151 in den kohlensauren Salzen von Pb, Cd, Fe, Mn, Ag, Zn, Ba, Ca, K, Mg, Na, Sr (in welchen Salzen den schweren Metallen die S. 417 angeführten Atomvolume, den leichten die so eben angegebenen zuzuschreiben wären); das Atomvolum von $NO_6$ = 358 in den salpetersauren Salzen von Pb, Ag, $NH_4$, Ba, K, Na, Sr; das Atomvolum von $SO_4$ = 236 in den schwefelsauren Salzen von Cu, Ag, Zn, Ca, Mg, Na, = 186 in denen von Pb, Ba, K, Sr; das Atomvolum von Cl = 196 in den Chlorverbindungen von Pb, Ag, Ba, Na, = 245 in denen von $NH_4$, Ca, K, $Cu_2$, Hg, $Hg_2$, Sr; das Atomvolum von O = 32 in den Oxyden PbO, CdO, CuO, HgO, ZnO, SnO, $SbO_3$, $Fe_2O_3$, $Co_2O_3$, $Bi_2O_3$, $Pb_3O_4$, = 64 in den Oxyden $Cu_2O$, AgO, $Hg_2O$, $MoO_3$. Aber diese Annahmen, welche sich auf ältere Bestimmungen der Atomgewichte und specif. Gewichte stützen, bedürfen jetzt, wo in beiderlei Beziehungen neuere berichtigende Untersuchungen hinzugekommen sind, theilweiser Abänderung; letztere zu versuchen und mit der nöthigen Ausführlichkeit zu begründen, würde mehr ins Detail führen und weitläufiger ausfallen, als hier zulässig ist.

Bei der Untersuchung des Atomvolums der flüssigen Verbindungen tritt eine Schwierigkeit weniger hervor, welche bei der Untersuchung des Atomvolums der festen Verbindungen grofse Hindernisse in den Weg legt: die Beachtung, dass eine Vergleichung der Atomvolume verschiedener

Digitized by Google

Körper eigentlich nur für solche Temperaturen zulässig ist, bei welchen die Wärme gleiche Wirkung auf die verschiedenen Körper ausübt. Für die flüssigen Körper sind solche Temperaturen (sogen. correspondirende) höchst wahrscheinlich die, bei welchen die Dämpfe der Körper gleiche Spannkraft haben, z. B. die Siedepunkte; nur annähernd kann man als correspondirende Temperaturen solche betrachten, welche von den Siedepunkten gleich weit abstehen.

Bei vielen flüssigen Verbindungen ist nachgewiesen, dass einer gleichen Differenz in der Zusammensetzung gleiche Differenz der Atomvolume, der n-fachen Differenz um denselben Complex von Elementen die n-fache Differenz in der Zusammensetzung entspricht. Als Beispiel mögen hier folgende Atomvolume zusammengestellt werden, wie sie — für jede Substanz für die Siedetemperatur derselben — experimentell gefunden wurden [1]):

| | | | |
|---|---|---|---|
| Holzgeist | $C_2\,H_4\,O_2 = C_2\,H_4\,O_2$ | $529 = 529$ | |
| Alkohol | $C_4\,H_6\,O_2 = C_2\,H_4\,O_2 + C_2\,H_2$ | $777 = 529 +$ | 248 |
| Amyloxyd-hydrat | $C_{10}\,H_{12}\,O_2 = C_2\,H_4\,O_2 + 4 . C_2\,H_2$ | $1541 = 529 + 4 .$ | 253 |
| Ameisens. Methyloxyd | $C_4\,H_4\,O_4 = C_4\,H_4\,O_4$ | $789 = 789$ | |
| Ameisens. Aethyloxyd | $C_6\,H_6\,O_4 = C_4\,H_4\,O_4 + C_2\,H_2$ | $1059 = 789 +$ | 270 |
| Essigs. Methyloxyd | $C_6\,H_6\,O_4 = C_4\,H_4\,O_4 + C_2\,H_2$ | $1048 = 789 +$ | 259 |
| Essigs. Aethyloxyd | $C_8\,H_8\,O_4 = C_4\,H_4\,O_4 + 2\,C_2\,H_2$ | $1343 = 789 + 2 .$ | 277 |
| Butters. Methyloxyd | $C_{10}\,H_{10}\,O_4 = C_4\,H_4\,O_4 + 3\,C_2\,H_2$ | $1578 = 789 + 3 .$ | 263 |
| Butters. Aethyloxyd | $C_{12}\,H_{12}\,O_4 = C_4\,H_4\,O_4 + 4\,C_2\,H_2$ | $1869 = 789 + 4 .$ | 270 |
| Ameisensäure | $C_2\,H_2\,O_4 = C_2\,H_2\,O_4$ | $523 = 523$ | |
| Essigsäure | $C_4\,H_4\,O_4 = C_2\,H_2\,O_4 + C_2\,H_2$ | $793 = 523 +$ | 270 |
| Buttersäure | $C_8\,H_8\,O_4 = C_2\,H_2\,O_4 + 3\,C_2\,H_2$ | $1334 = 523 + 3 .$ | 270 |

Das Statthaben dieser Regelmäfsigkeit berechtigt zu der Annahme, dass das Atomvolum eines Elements in den verschiedenartigen Verbindungen desselben (bei der Siedetemperatur dieser Verbindungen) immer gleich grofs ist; bei einer Veränderlichkeit der Atomvolume der Elemente könnte eine solche Regelmäfsigkeit nicht wohl stattfinden. Diese Annahme findet eine Unterstützung darin, dass verschiedenartige Verbindungen, welche aber gleiche atomistische Zusammensetzung haben (isomere Verbindungen), gleich grofses Atomvolum besitzen, und dass für einzelne Verbindungen nachgewiesen ist, dass, wenn die Summe der Formeln zweier Verbindungen die Formel einer dritten giebt, auch die Summe der Atomvolume jener zweier Verbindungen das Atomvolum der dritten giebt. Das Atomvolum des Aethers $C_4\,H_5\,O$ ist z. B. (für den Siedepunkt) $= 664$, das des Wassers $H\,O = 117$ gefunden worden; die Summe dieser Formeln giebt die Formel des Alkohols $C_4\,H_6\,O_2$; die

[1]) Annalen der Physik, Bd. 72, S. 1 u. 223.

Digitized by Google

Summe der Atomvolume ist = 781, während das Atomvolum des Alkohols (für den Siedepunkt) = 777, nur sehr wenig differirend, gefunden wurde.

Man hat versucht, die Atomvolume zu bestimmen, mit welchen die in organischen Verbindungen am häufigsten vorkommenden Elemente (Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff) in denselben bei den Siedepunkten der letztern enthalten sind. Ein Versuch der Bestimmung gründet sich, aufser auf die eben besprochenen Regelmäfsigkeiten, darauf, dass in mehreren Fällen sehr annähernde Gleichheit des Atomvolums für solche Verbindungen nachzuweisen ist, deren eine eine bestimmte Anzahl Aequivalente Wasserstoff mehr und eben so viel Aequivalente Sauerstoff weniger enthält, als die andere (solche sind z. B. Holzgeist $C_2 H_4 O_2$ und Ameisensäure $C_2 H_2 O_4$, oder Weingeist $C_4 H_6 O_2$ und Essigsäure $C_4 H_4 O_4$; die für diese Verbindungen gefundenen Atomvolume sind S. 422 angegeben). Es führte diese Wahrnehmung zu der Annahme, das Atomvolum von H sey dem von O gleich; und das von O oder von H bestimmt sich dann aus dem Atomvolum des Wassers HO zu $\frac{117}{2} = 58{,}5$. Das Atomvolum des Kohlenstoffs bestimmt sich dann z. B. aus dem des Aethers $C_4 H_5 O$ (welches für den Siedepunkt desselben = 664 gefunden wurde) in der Art, dass man von 664 das Atomvolum von $H_5 = 5 \times 58{,}5$ und von O = 58,5, also im Ganzen 351 abzieht; der Rest, 313, ist das Atomvolum von $C_4$, und das von C bestimmt sich hiernach zu 78. — Das Atomvolum einer Verbindung $C_x H_y O_z$ wäre hiernach, für ihre Siedetemperatur, gegeben durch $x \cdot 78 + y \cdot 58{,}5 + z \cdot 58{,}5$. — Für eine niedrigere Temperatur sind die Atomvolume der Elemente kleiner anzunehmen; in Ermangelung sicherer Anhaltspunkte hat man folgende Betrachtung versucht. Die, wie so eben angegeben, gefundenen Atomvolume für C, H und O kann man als Produkte betrachten, welche einen gemeinsamen Factor haben ($78 = 8 \cdot 9{,}75$; $58{,}5 = 6 \cdot 9{,}75$), das Kleinerwerden der Atomvolume als eine Verminderung dieses gemeinsamen Factors ansehen, und suchen, welche Verminderung aus den Beobachtungen der Atomvolume für Temperaturen unter dem Siedepunkt hervorgeht. So gelangte man zu der Formel

$$(8\,x + 6\,y + 6\,z) \times (9{,}75 - 0{,}01\,D),$$

als den Ausdruck für das Atomvolum einer flüssigen Verbindung $C_x H_y O_z$ bei $D^0$ unter ihrem Siedepunkt, welche Formel das Atomvolum vieler Flüssigkeiten in grofser Uebereinstimmung mit der Beobachtung darstellt, ohne indess in allen Fällen zu genügen.

Eine andere Ansicht über das Atomvolum solcher Verbindungen ist durch Schröder aufgestellt worden. Dieser geht von der Annahme aus, die Atomvolume von C, H und O seyen bei correspondirenden Temperaturen gleich grofs; eine Verbindung $C_x H_y O_z$ hat bei dem Siedepunkt das Atomvolum $(x + y + z) \times 64{,}8$, bei $D^0$ unter ihrem Siedepunkt aber das kleinere

$$(x + y + z) \times (64{,}8 - 0{,}0797\,D + 0{,}0001562\,D^2),$$

Die Beilegung gleicher Atomvolume an die Elemente C, H und O hat zwar a priori keine grofse Wahrscheinlichkeit, da Gleichheit der Atomvolume den Elementen in flüssigen Verbindungen im Allgemeinen nicht zusteht; es ist indess zu beachten, dass mehrere genauer untersuchte Flüssigkeiten mit dieser Annahme in bemerkenswerthem Einklange stehen,

Digitized by Google

in der Art, dass für sie — mögen sie viel oder wenig Kohlenstoff enthalten — die Division des Atomvolums bei dem Siedepunkt durch die Summe der darin enthaltenen Aequivalente C, H und O nahezu dieselbe Zahl als Quotienten ergiebt. Schröder's Berechnungsweise giebt Resultate, die gleichfalls bei vielen Flüssigkeiten mit der Beobachtung sehr annähernd übereinstimmen, bei andern nicht; bei der am genauesten untersuchten Flüssigkeit, dem Wasser, ist sie unzulässig, und ihr Princip widerspricht einzelnem von dem, was oben S. 422 unter den Regelmäfsigkeiten genannt wurde, welche durch genaue Beobachtungen sehr wahrscheinlich gemacht sind.

So ist auch in Beziehung auf das specif. Volum der flüssigen Verbindungen, wie hinsichtlich des der festen, durch die bis jetzt vorliegenden Arbeiten eigentlich nur die Existenz von Regelmäfsigkeiten angedeutet und einzelnes von ihnen bruchstückweise wahrscheinlicher gemacht, aber noch sind in keiner Weise die diesen Regelmäfsigkeiten zu Grunde liegenden Gesetzmäfsigkeiten durchgreifend und befriedigend erforscht [1]). *Kp.*

Atomzahl nennen einige Chemiker den Ausdruck für die relative Anzahl Atome, welche in einem bestimmten Volum eines Körpers enthalten ist. Das specif. Gewicht S eines Körpers hängt nach dieser Betrachtungsweise ab von der Zahl Z der innerhalb eines bestimmten Raums enthaltenen Atome, und von der Schwere derselben, d. i. dem Atomgewicht G; es ist das Product aus der Atomzahl in das Atomgewicht, $S = G.Z$, und also $Z = \frac{S}{G}$. Die Atomzahlen werden somit erhalten durch Division der specif. Gewichte in die Atomgewichte.

*Kp.*

*Atropin. A. v. Planta [2]) hat neuerdings dieses Alkaloid sowie mehrere seiner Verbindungen untersucht und die bereits früher von Liebig aufgestellte Formel bestätigt. Planta fand, dass 1 Thl. Atropin bei gewöhnlicher Temperatur 299 Thle. Wasser zur Lösung bedarf, dass es bei 90° schmilzt, bei 140° sich zum Theil unzersetzt verflüchtigt, dabei aber zum gröfsten Theil zerstört wird.

Planta konnte weder das salzsaure, noch das schwefelsaure Atropin im krystallisirten Zustand erhalten. Unter der Luftpumpe erhielt er beim Verdampfen der Lösungen stets glasartig eintrocknende Massen. Wenn er die concentrirten alkoholischen Lösungen in Aether goss, so schieden sich alsbald die Salze in Form eines zähen Syrups ab, der nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte; eben so wenig lieferten die Lösungen Krystalle, wenn sie mehrere Tage bei einer Temperatur von 30° — 40° erhalten wurden. Auch Merk, der mit grofsen Quantitäten arbeitete, war nicht glücklicher. Es bleibt unerklärt, von welchen Bedingungen es abgehangen hat, dass Andere diese Salze krystallisirt darstellen konnten.

Das salpetersaure Atropin bildet mit Gold- und Platinchlorid gelbe Niederschläge, die sich leicht zu harzähnlichen Massen zusammenballen. Bei Darstellung des Atropin-Goldchlorids kann dies jedoch völlig vermie-

---

[1]) Eine vollständigere Uebersicht der Literatur über das Atomvolum im Allgemeinen bis zu 1844 findet sich in Erdmann's und Marchand's Journal für prakt. Chemie, Bd. 34, S. 1.

[2]) Annalen der Chemie. Bd. 74, S. 246.

Digitized by Google

den werden, wenn man in die verdünnte Goldchloridlösung eine concentrirte Auflösung von Atropin in Salzsäure unter fortwährendem Umschwenken des Glases eintröpfelt. Der entstehende pulvrige Niederschlag verwandelt sich dabei bald in einen schön goldgelben krystallinischen Brei, der in überschüssiger Salzsäure nur wenig löslich ist, nach dem Austrocknen unter der Luftpumpe bei Erhöhung der Temperatur kein Wasser mehr verliert, bei 135° zu schmelzen beginnt und der Formel $C_{34}H_{23}NO_6, HCl + Au_2Cl_3$ entsprechend zusammengesetzt gefunden ist.

Kali, Ammoniak und kohlensaures Natron erzeugen nur in sehr concentrirten Lösungen von salpetersaurem Atropin pulverförmige Niederschläge, welche im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslich sind. Kohlensaures Ammoniak, doppelt kohlensaures und phosphorsaures Natron bewirken keine Fällung, eben so wenig das Natrium-Iridiumchlorid; in sehr concentrirten Lösungen giebt Quecksilberchlorid einen Niederschlag, Kalium-Quecksilberjodid aber eine dichte weifsliche käsige Fällung. Jodtinctur bewirkt einen kermesbraunen Niederschlag, Pikrinsalpetersäure einen schwefelgelben, pulverförmigen, Gallustinctur bei Zusatz von Salzsäure einen flockigen Niederschlag. Durch Jodkalium und Schwefelcyankalium wird die Lösung nicht gefällt. *V.*

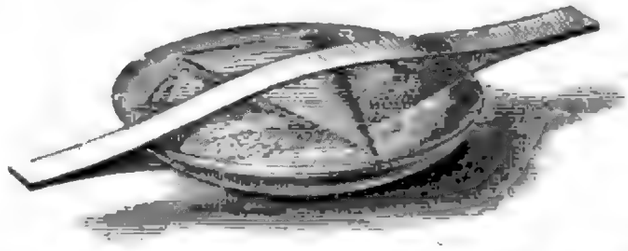
## Aurantin, syn. mit Hesperidin, (s. d.).

**Aurin** nennt Chevreul den gelben Farbstoff, der sich neben einem rothen in dem sogenannten *Bois de Sable* befindet. Es ist keine nähere Untersuchung damit vorgenommen worden. *V.*

## Ausblühen s. Auswittern.

* **Austrocknen.** Eine sehr zweckmäfsige und einfache, aber wie es scheint wenig gekannte Vorrichtung, zu trocknende hygroskopische Körper so einzuschliefsen, dass sie während des Abkühlens und Wägens keine Feuchtigkeit aus der Luft anziehen, besteht, wie Fig. 15 darstellt, aus zwei gegen einander gepressten etwas bauchigen Uhrgläsern, deren Ränder möglichst eben geschliffen sind, so dass sie genau auf einander passen, und einer sie in dieser Lage zusammenhaltenden, schwach federnden Klammer, welche mit Leichtigkeit aufgesetzt und abgezogen werden kann. Letztere ist ganz einfach aus zwei dünnen und schmalen Kupfer- oder Messingstreifen gebildet, welche an ihren beiden äufsersten Enden zusammengelöthet und darauf durch Biegen in der Mitte so weit von einander getrennt sind, dass sie eine Ellipse bilden und beim Einschieben der auf einander gesetzten Uhrgläser vermöge ihrer Elasticität noch einen Druck auf dieselben ausüben.

Fig. 15.



Ein solcher Apparat eignet sich besonders zum Trocknen und Wägen von Filtern und mit dem Filter zu wägender Niederschläge. Während des Trocknens stellt man die beiden Uhrgläser, von denen das eine die zu trocknende Substanz enthält, neben einander in ein Wasser-,

Digitized by Google

Oel- oder Luftbad, jenachdem eine höhere oder niedere Temperatur nöthig ist, setzt sie dann noch heifs aufeinander, klemmt sie zwischen jenen Halter ein und lässt an der Luft oder unter einer Glocke über Schwefelsäure erkalten. Zwei gut auf einander passende Uhrgläser schliefsen niemals so vollkommen, dass beim Erkalten der eingeschlossenen erhitzten Luft ein luftverdünnter Raum entstehen könnte; aber die Menge der von aufsen eintretenden Luft und die mit dieser eingeführten Feuchtigkeit ist so gering, dass man selbst nach halbstündigem Verweilen auf der Waagschaale keine erhebliche Gewichtszunahme bemerkt. — Es ist rathsam, nach der ersten Wägung noch einmal zu trocknen, dann wieder zu wiegen und dies so oft zu wiederholen, bis zwei aufeinander folgende Wägungen übereinstimmen.

Ganz besonders zweckmäfsig erscheint dieser Apparat da, wo es sich darum handelt, die Gewissheit zu haben, dass pulverförmige hygroskopische organische Körper, welche analysirt werden sollen, völlig ausgetrocknet, und wo daher wiederholte Wägungen erforderlich sind. Wendet man die S. 186 beschriebene Methode der Elementaranalyse von Bunsen an, so bedient man sich dieses Uhrgläserapparates mit Vortheil, um darin die gepulverte Substanz zu trocknen, von der man dann gleich so viel, als für sämmtliche Bestimmungen erforderlich scheint, noch heifs in das zur Abwägung bestimmte Röhrchen füllt. *H. K.*

Avenin. Von Jonston in dem Hafer aufgefundene, von Norton [1]) näher untersuchte, dem Legumin ähnliche Substanz. Man erhält dieselbe, indem man die zerkleinerten Samen mit viel Wasser anrührt, 12—16 Stunden an einem kühlen Orte digerirt, dann die Flüssigkeit durch Leinen seiht, mehrmals durch Papier filtrirt und durch einige Tropfen Essigsäure fällt. Den abgewaschenen Niederschlag löst man in möglichst verdünntem Ammoniak bei $50^0$ — $60^0$, filtrirt, fällt wieder durch Essigsäure und befreit den Niederschlag vollständig mit Alkohol und Aether von allen hierin löslichen Bestandtheilen, welche eine weifsliche, wie Fett verbrennende Substanz aufnehmen. Das Avenin ist stets gelb gefärbt, in Wasser löslich, durch Kochen nicht coagulirbar. Bei längerem Sieden an der Luft scheidet sich nach dem Erkalten eine kleine Menge aus. Mit einer 1 Procent Kali enthaltenden Lösung eine Stunde lang erwärmt, dann durch Essigsäure gefällt, besitzt die Lösung des Niederschlages in Kali nicht mehr die Eigenschaft, Bleisalze zu schwärzen. Norton fand in dem möglichst gereinigten Avenin nach Abzug des Aschengehaltes, wovon er es nicht ganz hatte befreien können, 53,27 — 51,82 Kohlenstoff, 6,94 — 6,85 Wasserstoff, 16,81— 16,39 Stickstoff, 24,16 — 22,82 Sauerstoff, 0,595 — 1,11 Schwefel und 0,81 — 1,0 Phosphor. Die ganze vergleichende Untersuchung des Avenins und des Legumins aus Erbsen und Mandeln giebt ein wenig deutliches Bild von der Verschiedenheit dieser Substanzen, da die Resultate schlecht unter einander stimmen. *V.*

Aventuringlas wurde früher nur in Murano bei Venedig verfertigt und zu allerlei Kunst- und Schmucksachen verarbeitet. Es ist ein brauner Glasfluss, in dem krystallinische Flittern von metallischem Kupfer vertheilt sind, die ihm ein eigenthümlich schillerndes Aussehen

[1]) Pharm. Centralbl. 1847, S. 466 u. 1848, S. 240.

Digitized by Google

geben. Der Glasfluss ist leicht schmelzbar, er kommt weit unter der Temperatur des schmelzenden Kupfers in Fluss. Man kennt Kupfergaarschlacken, die ein ganz ähnliches Aussehen durch ebenfalls krystallinisch ausgeschiedenes Kupfer besitzen. Schnedermann [1]) hat eine Probe von Aventuringlas behufs der Analyse mit Natron und Baryt aufgeschlossen, da es durch Säuren nicht angegriffen wird, und darin gefunden:

| | |
|---|---|
| Kieselsäure mit Spuren von Zinnoxyd . . | 65,2 |
| Phosphorsäure . . . . . | 1,5 |
| Kupferoxyd . . . . . | 8,0 |
| Eisenoxyd . . . . . | 6,5 |
| Kalkerde . . . . . | 8,0 |
| Talkerde . . . . . | 4,5 |
| Natron . . . . . | 8,2 |
| Kali . . . . . | 2,1 |
| Thonerde und Schwefelsäure Spuren . . . | — |
| | 99,0 |

Später haben Frémy u. Clémendot versucht, dasselbe durch Zusammenschmelzen von 300 Thln. zerstofsenem Glas, 40 Thln. Kupferoxydul und 80 Thln. Hammerschlag während zwölf Stunden und langsames Abkühlen der Masse darzustellen, was ihnen auch im Ganzen glückte, wenngleich nicht in vollkommener Schönheit. Heutzutage liefern die böhmischen Glashütten das Aventuringlas wieder in schönster Qualität. *V.*

**Azadirin.** Nach Piddington [2]) enthält ein ostindischer Baum, *Melia Azadirachta* genannt, ein bitterschmeckendes Alkaloid, welches er als Ersatz für Chinin vorschlägt. In Simon's Beiträgen Bd. I. [3]) finden sich Angaben über *Azadirachta indica*, wonach alle Theile dieses Baumes, vorzüglich aber die Rinde, sehr bitter seyn sollen; aus der reifen Fruchtschale lasse sich ein sehr bitteres, fettes wurmvertreibend wirkendes Oel gewinnen, welches auch zu Einreibungen benutzt wird. *V.*

**Azobenzid** [4]), (Stickstoffbenzid), Zersetzungsproduct des Azoxybenzids (s.d.), von Mitscherlich entdeckt. Formel: $C_{12}H_3N$ oder $C_{24}H_{10}N_2$ (Laurent und Gerhardt).

Mitscherlich beobachtete im Jahre 1834, dass, wenn man eine alkoholische Auflösung des Nitrobenzols (s. d. unter Benzol, Suppl.) mit alkoholischer Kalilauge mischt und destillirt, zuletzt, nachdem der gröfste Theil des Alkohols abdestillirt und gesondert aufgefangen ist, eine rothe Flüssigkeit übergeht, welche bald zu grofsen Krystallen erstarrt. Er betrachtete diesen Körper als die Stickstoffverbindung des früher Benzid genannten Phenylradikals: ($C_{12}H_5$) und nannte ihn deshalb Stickstoffbenzid, Azobenzid. Der seine Entstehung begleitende Zersetzungsprocess, namentlich die Verwendung der im Nitrobenzol mehr enthaltenen vier Sauerstoffäquivalente, blieb gleichwohl zweifelhaft. Hofmann beobachtete

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 45, S. 134.
[2]) Geiger's Magazin, Bd. 19. S. 50.
[3]) Pharm. Centralbl. 1844, S. 365.
[4]) Mitscherlich, Annalen der Physik, Bd. 32, S. 225. — Hofmann, Annalen der Chemie, Bd. 54, S. 27. — Zinin, Journal für prakt. Chemie, Bd. 36, S. 98. — Laurent u. Gerhardt, deren Comptes rendus, 1849, S. 423; Annalen der Chemie, Bd. 75, S. 70.

Digitized by Google

darauf, dass bei jener Reaction neben dem Azobenzid gleichzeitig auch Anilin gebildet werde, welche gemeinschaftlich überdestilliren, und dass der Rückstand Oxalsäure in beträchtlicher Menge enthalte. Er zeigte zugleich, dass 2 Aeq. Nitrobenzol und 1 Aeq. Alkohol die Elemente von Azobenzid, Anilin, 2 Aeq. Oxalsäure und 2 Aeq. Wasser enthalten und vermuthete, dass demgemäfs die Zersetzung vor sich gehen möge. Zinin wies jedoch nach, dass das Azobenzid so wenig wie das Anilin directe Zersetzungsproducte des Nitrobenzols seyen, sondern dass die Bildung eines intermediären Körpers des Azoxybenzids voraufgehe, welche Angabe nachher von Laurent und Gerhardt bestätigt worden ist.

Aufser dem oben angegebenen Verfahren erhält man das Azobenzid, nach Zinin, leicht durch Destillation des Azoxybenzids (s. d.), wobei es mit Anilin gemengt als rothbraunes Destillat in die Vorlagen übergeht. Durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, welche festes Azobenzid ungelöst zurücklässt, kann es leicht vom Anilin getrennt werden.

Das auf die eine oder andere Weise in Krystallen erhaltene Product wird, um es von den anhängenden Flüssigkeiten zu befreien, zwischen Löschpapier gelinde gepresst und dann aus Aether umkrystallisirt, bei dessen freiwilliger Verdunstung reines Azobenzid in grofsen rothen Krystallen anschiefst. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kochendem, welches dadurch gelb gefärbt wird, sich aber beim Erkalten wieder trübt. Alkohol und Aether lösen ziemlich viel davon auf, und setzen es beim Verdunsten in Krystallen ab. In Ammoniak, concentrirter Kalilauge und starker Salzsäure ist es nur wenig löslich. Es schmilzt bei + 65°, siedet bei 193° (Mitscherlich) und lässt sich unverändert überdestilliren. In höherer Temperatur, wenn man seine Dämpfe durch ein glühendes Rohr leitet, wird es zersetzt. — Schwefelammonium verwandelt es in eine Basis des Benzidin (s. d. Supplement). Brom ist ohne Einwirkung darauf. — Salpetersäure erzeugt damit ähnlich wie beim Azoxybenzid zwei Substitutionsproducte, das Nitroazobenzid und Binitroazobenzid (Laurent und Gerhardt).

Nitroazobenzid: $C_{24}H_9(NO_4)N$ (L. u. G.) oder $O_{12}H_4(NO_4)N + C_{12}H_5N$. Man erhält diese Verbindung durch Uebergiefsen weniger Gramme Azobenzid mit rauchender Salpetersäure, und gelindes Erwärmen bis zu dem Augenblicke, wo die Reaction eintritt. Beim Erkalten scheidet es sich dann als eine aus rothen Nadeln bestehende Masse aus. Man giefst die Mutterlauge ab, wäscht sie darauf mit gewöhnlicher Salpetersäure, dann mit etwas Wasser ab, kocht mit Alkohol aus, und giefst die heifse Lösung von dem ungelöst bleibenden, Binitroazobenzid enthaltenden Theil ab. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in kleinen, platten Nadeln, welche zur Entfernung einer kleinen Menge einer ölartigen Substanz auf dem Filter noch mit etwas kaltem Alkohol und Aether ausgewaschen werden müssen. —

So gereinigt besitzt das Nitroazobenzid eine blass orangegelbe Farbe; es ist in Alkohol weniger löslich als das Azobenzid, aber leichter als die folgende Verbindung. Es ist schmelzbar, erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch.

Binitroazobenzid: $C_{24}H_8(NO_4)_2N_2$ (Laurent u. Gerhardt) oder $C_{12}H_4(NO_4)N$, entsteht, wenn man Azobenzid einige Minuten lang mit rauchender Salpetersäure kocht, es setzt sich dann beim Erkalten

Digitized by Google

in rothen Nadeln ab. Man gießt die Mutterlauge ab, wäscht die Krystalle nach einander mit Salpetersäure, Wasser und Aether, und krystallisirt sie aus siedendem Alkohol um. Die reine Verbindung scheidet sich daraus beim Erkalten in kleinen orangenen Nadeln ab. Noch schöner krystallisirt erhält man sie aus rauchender Salpetersäure. Sie ist in Alkohol und Aether wenig löslich, schmilzt in der Wärme zu einer blutrothen, nachher wieder krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit.

Durch Behandlung des Binitroazobenzids mit Schwefelammonium verwandelt es sich unter den gewöhnlichen Zersetzungserscheinungen in eine Basis:

Das Diphenin: $C_{12}H_6N_2$ ($C_{24}H_{12}N_4$, Laurent u. Gerhardt). Man kocht Binitroazobenzid und Schwefelammonium mit Alkohol, bis ein Theil des letzteren verjagt ist, verdünnt darauf den Rückstand mit Wasser, übersättigt mit Salzsäure, und versetzt die warme filtrirte Lösung mit Ammoniak, worauf das Diphenin im krystallinischen Zustande niederfällt. Durch Umkrystallisiren aus Aether, oder durch Uebergießen mit Schwefelsäure, wodurch ein in kaltem Wasser unlösliches Salz entsteht, welches man mit Wasser und Alkohol abwäscht und darauf, in kochender verdünnter Salzsäure gelöst, mit Ammoniak fällt, kann es leicht gereinigt werden.

Es besitzt eine gelbe Farbe, ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, in Aether löslich. Salpetersäure und Salzsäure lösen es mit rother Farbe. Die salzsaure Lösung, mit Platinchlorid versetzt, erzeugt einen schön carmoisinrothen Niederschlag von Diphenin-Platinchlorid: $C_{12}H_6N$, $H\,Cl + Pt\,Cl_2$.

Die Bildung des Diphenins aus Binitroazobenzid lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$\underbrace{C_{12}H_4(NO_4)N}_{\text{Binitroazobenzid.}} + 6\,HS = \underbrace{C_{12}H_6N_2}_{\text{Diphenin.}} + 4\,HO + 6\,S.$$

Laurent und Gerhardt, welche das Atomgewicht des Binitroazobenzids doppelt so hoch annehmen (woher der Name Binitroazobenzid), verdoppeln auch jene Formel des Diphenins, und betrachten das Platindoppelsalz als eine saure Verbindung, der Formel: $C_{24}H_{12}N_4, 2\,H\,Cl + 2\,Pt\,Cl_2$ entsprechend. Für diese Annahme sind jedoch keine genügenden Gründe vorhanden.

Das Diphenin unterscheidet sich von dem Benzidin, dem es in genetischer Beziehung so nahe steht, nur durch den Mehrgehalt von 1 Aeq. Stickstoff. *H. K.*

Azobenzil s. Benzil (Suppl.)

* Azobenzoïd. Von Laurent unter den Producten der Einwirkung von Ammoniak auf rohes Bittermandelöl gefunden (s. Bd. I, S. 651, und Bittermandelöl, Verwandlungen durch Ammoniak). *Fe.*

Azobenzoidin. Von Laurent entdeckt. Es entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf rohes Bittermandelöl (s. Bittermandelöl, Verwandlungen durch Ammoniak). *Fe.*

Azobenzoilid. Eine von Laurent entdeckte, durch Ein-

Digitized by

wirkung von Ammoniak auf Bittermandelöl entstehende Verbindung (s. Benzoylwasserstoff, Verwandlungen durch Ammoniak im Supplement). *Fe.*

Azobenzoilinwasserstoff nennt Laurent einen durch Einwirkung von Ammoniak auf Benzoylwasserstoff entstehenden Körper, den er später als eine Basis erkannt, und mit Amarin bezeichnet hat (s. Amarin im Supplement, S. 145). *Fe.*

* Azobenzoyl. Von Laurent so genannt. Ein Product der Einwirkung von Ammoniak auf rohes Bittermandelöl (s. Bd. I, S. 651, und Bittermandelöl, Verwandlungen durch Ammoniak im Supplement. *Fe.*

Azobenzoylschwefelwasserstoff. Ein von Laurent entdecktes Product der Einwirkung von Schwefelammonium auf rohes Bittermandelöl (s. Bittermandelöl, Verwandlungen durch Schwefelammonium). *Fe.*

Azoerythrin s. Orseille.

Azolithofellinsäure s. Lithofellinsäure.

Azolitmin s. Lackmus., Bd. IV, S. 754.

Azomarsäure s. Pimarinsäure.

Azoxybenzid[1]). Mit diesem Namen hat zuerst Zinin den Körper benannt, in welchen das Nitrobenzol (s. d. unter Benzol, Suppl.) direct durch Kochen mit Kalilauge verwandelt wird, weil derselbe seiner empirischen Zusammensetzung gemäfs als die Sauerstoffverbindung des früher von Mitscherlich entdeckten Azobenzids (s. d.) angesehen werden kann.

Formel: $C_{12}H_5NO$ oder $C_{24}H_{10}N_2O_2$ (Laurent u. Gerhardt).

Eine Auflösung von 1 Thl. Nitrobenzol in 8 bis 10 Thln. starken Alkohols, mit 1 Thl. festem Kalihydrat versetzt, färbt sich sogleich braunroth und erhitzt sich bis zum Sieden. Man erhält die Flüssigkeit einige Minuten auf dieser Temperatur und lässt erkalten. Das Azoxybenzid scheidet sich dann auf dem Boden des Gefäfses in gelben Krystallen ab. Man erhält noch mehr davon, wenn man die abgegossene Mutterlauge durch Destillation concentrirt, bis sie sich in zwei Flüssigkeiten getheilt hat, eine obere braune, ölähnliche, und eine untere wässerige, welche Kalihydrat, kohlensaures Kali und ein braunes in Alkohol fast unlösliches Kalisalz enthält. Die obere davon abgenommene, und durch Schütteln mit Wasser gereinigte Flüssigkeitsschicht erstarrt dann nach einigen Stunden zu einer Masse nadelförmiger Krystalle von Azoxybenzid, welche durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt werden. Die braune Materie, welche ihnen oft hartnäckig anhängt, wird durch Einleiten von etwas Chlor in die warme alkoholische Lösung leicht zerstört.

Was bei obiger Zersetzung neben dem Azoxybenzid entsteht, und

---

[1]) Zinin, Journ. für prakt. Chemie, Bd. 36, S. 98; Berzelius, Jahresbericht, Bd. 26, S. 809. — Laurent und Gerhardt, Annalen der Chemie, Bd. 75, S. 70.

Digitized by Google

wohin die drei Sauerstoffäquivalente gelangen, welche das Nitrobenzol mehr enthält, ist nicht ermittelt. Laurent und Gerhardt vermuthen, dass die braunrothe Flüssigkeit, woraus sich auf Zusatz von Säuren ein Körper von derselben Farbe in Flocken abscheidet, das Kalisalz einer eigenthümlichen schwarzen Säure enthalte. Hofmann's[1]) Beobachtungen zu Folge scheint dabei gleichzeitig auch Oxalsäure gebildet zu werden. — Nach Zinin erhält man etwa die Hälfte vom Gewicht des zersetzten Nitrobenzols an Azoxybenzid.

Es bildet vierseitige, glänzende, schwefelgelbe Nadeln, welche aus der Lösung in Aether oft in einer Länge von 1 Zoll und $^1/_2$ Linie stark anschiefsen. Es ist geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether, reagirt neutral, schmilzt bei $+ 36^0$, und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen Masse. Der trockenen Destillation unterworfen wird es zerlegt, und liefert anfangs ein ölartiges, rothbraunes Destillat, welches in der Vorlage butterähnlich erstarrt, ein Gemenge von Azobenzid und Anilin. Zuletzt sublimirt blofs Azobenzid ohne Beimengung von Anilin. Welche Verbindung hierbei der Sauerstoff des Azoxybenzids eingeht, ist nicht ermittelt. — Kochende, sowohl wässerige als alkoholische Kalilösung, verdünnte Säuren und Chlor sind ohne Einwirkung auf das Azoxybenzid. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit brandgelber Farbe, Wasser scheidet es daraus als grünliches, hernach erstarrendes Oel wieder ab. Durch Behandlung mit Schwefelammonium verwandelt es sich wie das Azobenzid in Benzidin (Laurent und Gerhardt). Kochende Salpetersäure verwandelt es in Nitroazoxybenzid: $C_{24} H_9 (N O_4) N_2 O_2$ (Laurent und Gerhardt), eine gelbe, in kochendem Alkohol und Aether wenig lösliche, daraus in gelben krystallinischen Flocken sich abscheidende Substanz. Aus heifser Salpetersäure, worin sie in ziemlicher Menge löslich ist, schiefst sie beim Erkalten in gelben Nadeln an. Von alkoholischer Kalilauge wird sie in der Wärme mit rothbrauner Farbe leicht gelöst. Beim Verdünnen mit Wasser schlägt sich dann ein gelblich rothes Pulver nieder, welches, durch Waschen mit Alkohol gereinigt, darauf getrocknet, aus kochendem Terpenthinöl umkrystallisirt und dann mit Aether gewaschen, eine der Formel: $C_{24} H_9 N_3 O_2$ nahe kommende Zusammensetzung besitzt. Dieser orangerothe Körper ist in Alkohol und Aether beinahe unlöslich, er wird beim Erhitzen leicht zerstört. — Während jener Zersetzung des Nitroazoxybenzids durch alkoholische Kalilauge wird kein Ammoniak frei, nach länger fortgesetztem Kochen nimmt die Flüssigkeit eine schöne blaue Farbe an, welche durch Zusatz von viel Wasser wieder verschwindet.

Brom scheint eine ähnliche Einwirkung auf das Azoxybenzid auszuüben, wie Salpetersäure. Es verwandelt dasselbe in eine bromhaltige, gelbliche, in Alkohol wenig lösliche, leicht schmelzbare, und beim Erkalten in krystallinischen Warzen wieder erstarrende Substanz.

Welche der beiden Formeln: $C_{12} H_5 N O$ oder $C_{24} H_{10} N_2 O_2$ die empirische Zusammensetzung des Azoxybenzids ausdrückt, ist noch zweifelhaft. Für letztere scheint zwar die Zusammensetzung des Nitroazoxybenzids: $C_{24} H_9 (N O_4) N_2 O_2$ zu sprechen; doch lässt sich dieser Körper auch als eine Doppelverbindung $= C_{12} H_5 N O + C_{12} H_4 (N O_4) O$ betrachten. *H. K.*

---

[1]) Annalen der Chemie. Bd. 54, S. 28.

Digitized by Google

# B.

*Badeschwamm. Bisher hat man die Hauptsubstanz des Badeschwammes für eine besondere Art Hornsubstanz gehalten und in dem Rückstande, welchen derselbe beim Verkohlen lässt, sind aufser andern Salzen auch Verbindungen von Jod und Brom nachgewiesen. Nach den Untersuchungen von Croockewit[1]) ist indess die Substanz des Badeschwamms eine Verbindung des von Mulder in der Seide und in den Herbstfäden entdeckten Fibroins (vergl. d. Art.) mit Jod, Schwefel und Phosphor nach der Formel:

$$20\,(C_{39}H_{31}N_6O_{17}) + IS_3P_5.$$

Das Verfahren, welches Croockewit bei der Untersuchung befolgte, war folgendes: Die Schwämme wurden zur Zerkleinerung der darin befindlichen Steine längere Zeit mit einem Hammer geklopft, dann sehr fein zerschnitten, im Mörser zerstofsen und durch ein Sieb von allem Staube befreit. Darnach folgte ein wiederholtes Auskochen mit Aether und Alkohol, dann mit Wasser. Zuletzt wurde die Schwammsubstanz noch mit verdünnter Salzsäure behandelt, um steinige Substanzen aufzulösen, ausgewaschen und getrocknet. So vorbereitet diente sie zur Analyse. Das Jod wurde qualitativ nachgewiesen, indem man den gereinigten Schwamm mit Aetzkali schmolz, bis sich keine Gase mehr entwickelten, hierauf die Kohle mit Wasser auszog und zu der Flüssigkeit erst Stärkekleister, dann einige Tropfen Salpetersäure hinzufügte. Die quantitative Bestimmung geschah durch Verbrennung des Schwammes mit Aetzkali und Extrahirung des geglühten Rückstandes mit Alkohol. Die beim Verdunsten des Alkohols ausgeschiedene Salzmasse wurde in Wasser gelöst, genau mit Schwefelsäure neutralisirt und das Jod durch salpetersaures Palladiumoxydul gefällt.

Zur Bestimmung des Schwefels wurde gereinigter Schwamm mit einem Gemisch von Salpeter und Kochsalz verbrannt, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Salpetersäure sauer gemacht und dann mit Chlorbaryum gefällt.

Der Phosphorgehalt wurde auf die Art bestimmt, dass man eine eben so gewonnene Flüssigkeit mit der Auflösung einer gewogenen Menge Eisen in Salpetersäure versetzte und dann mit Ammoniak fällte. Aus dem Phosphorsäuregehalt des Niederschlags wurde der Phosphor berechnet.

Der nach einigen Chemikern nicht unbedeutende Bromgehalt der Schwammsubstanz ist Crooockewit entgangen. Uebrigens zeigte sie folgendes Verhalten: In verdünnter Kalilauge war sie auflöslich, doch nicht ohne unter Entwickelung von Ammoniak mehr oder weniger zersetzt zu werden. Die alkalische Flüssigkeit gab bei der Neutralisation zuweilen einen Niederschlag. Nach dem Filtriren wurde sie durch essigsaures Kupferoxyd gefällt. Nach Absonderung des Niederschlags, Entfernung des überschüssigen Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff und Neutralisation der freien Säure mit Kali entstand in der Flüssigkeit ein Niederschlag mit Bleizucker. Zuletzt konnte durch Ammoniak noch ein

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 48, S. 43—56.

Digitized by Google

Bleisalz gefällt werden. — Ammoniak wirkte nicht auf den Schwamm. Concentrirte Schwefelsäure löste dieselbe nach einiger Zeit mit brauner Farbe auf. Diese Auflösung wurde durch Zusatz von Wasser und Kali nicht getrübt, wohl aber von Gallusinfusion. — Salpetersäure und Salzsäure lösten den Schwamm ebenfalls auf, Essigsäure aber nicht.

Dies alles sind Reactionen, welche auch dem Fibroin der Seide zu kommen.

Leitet man Chlor in eine Auflösung von Schwammsubstanz in Kali, welche zuvor mit Salzsäure beinahe neutralisirt worden ist, so durchläuft die Flüssigkeit eine Reihe von Farbenveränderungen und die Reaction endigt mit der Abscheidung einer weifsen käseartigen Materie, welche bei 30° getrocknet, goldgelb wird. Ihre Zusammensetzung variirt je nach der geringer oder stärker zersetzenden Einwirkung, welche das Kali auf die Schwammsubstanz ausgeübt. *Wp.*

## Badiansäure, syn. mit Anisylsäure, (s. d. Suppl.).

**Baldrianöl, Valerianöl**[1]) Dieses Oel soll, nach Hurault, nicht in den Baldrianwurzeln präexistiren, sondern erst durch die Einwirkung von Wasser auf dieselben entstehen. Das frische unrectificirte Oel ist neutral, von nicht unangenehmem Geruch, es fängt bei 160° an zu sieden, der Siedpunkt steigt aber schnell über 200°. — An der Luft verharzt das Oel sich schnell, und nimmt dadurch erst den ihm gewöhnlichen penetranten Geruch an. Das rohe Oel ist ein Gemenge von wenigstens fünf verschiedenen Substanzen, deren Menge nach Alter, Ort der Aufbewahrung u. s. w. wechselt. Die zwei wichtigsten dieser Bestandtheile sind ein sauerstofffreies Oel, das Borneen, und ein sauerstoffhaltiger, das Valerol. Die weniger wesentlichen Bestandtheile, Valeriansäure, ein Harz und eine Campherart, sind durch Einfluss von Luft und Feuchtigkeit auf die ersteren wohl erst entstanden.

Borneen. Man erhält es unrein, wenn man das rohe Baldrianöl für sich destillirt und die flüchtigen Theile gesondert auffängt. Um es zu reinigen, setzt man es der Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat in einer tubulirten Retorte aus, worauf das Borneen sogleich als ein farbloses Oel übergeht. Formel: $C_{20}H_{16}$.

Das specif. Gewicht des Dampfes = 4,6 oder 1 Vol. enthält 5 Vol. Kohlenstoff und 8 Vol. Wasserstoff, wie das Terpenthinöl. — Das Oel ist leichter als Wasser, riecht dem Terpenthinöl ähnlich, doch angenehmer, sein Siedpunkt liegt bei 160°. — Mit Salzsäure bildet es eine krystallinische Verbindung. — Durch schmelzendes Kalihydrat wird das Borneen nicht verändert. Wird es einige Zeit der Einwirkung von Kalilauge überlassen, so verwandelt es sich allmälig in eine Substanz, welche alle Eigenschaften des von Pelouze untersuchten Borneo-Camphers (s. Bd. II, S. 56), und dessen Zusammensetzung = $C_{20}H_{18}O_2$ hat; dieser Körper entsteht noch schneller, wenn Kali und Borneen in wässerigem Alkohol gelöst auf einander wirken. Man kann diesen Campher oder das Borneol (wie Gerhardt ihn nennt) durch Destillation der wässerigen alkalischen Flüssigkeit erhalten, oder auch durch Vermischen der weingeistigen Lösung von Kali und Borneen mit Wasser abscheiden. — Das Borneol,

[1]) Gerhardt, in Annal. de Chimie et de Phys. [3] T. VII, pag. 275; Annalen der Chemie, Bd. 45, S. 49.



Digitized by Google

welches aus den Elementen des Borneens und des Wassers entsteht ($C_{20}H_{16} + 2HO = C_{20}H_{18}O_2$) ist dieselbe Substanz, die sich im Baldrianöl findet, hier entstanden durch die Einwirkung von Feuchtigkeit, die sehr schwer davon zu trennen ist. Durch Erhitzen des Borneols mit Salpetersäure und Versetzen mit Wasser erhält man weifse Flocken von gewöhnlichem (Laurineen-) Campher $= C_{20}H_{16}O_2$, dessen Bildung aus dem Borneol durch den Sauerstoff der Salpetersäure sich leicht erklärt.

Der zweite, weniger flüchtige Hauptbestandtheil des Baldrianöls ist das Valerol, welches man erhält, wenn man bei der Rectification des rohen Oels das bei 200° Uebergehende für sich auffängt und in einem langsamen Strom von Kohlensäure rectificirt, wobei wieder die flüchtigeren Theile als weniger rein gesondert aufgesammelt werden; ist es frei von Kohlenwasserstoff, so muss es in Eis vollständig erstarren.

Die Formel des Valerols ist: $C_{12}H_{10}O_2$.

Das Valerol ist eine ölartige Flüssigkeit, welche etwas unter 0° erstarrt, und dann farblose Prismen bildet, die erst bei + 20° schmelzen; es ist leichter als Wasser, unlöslich darin, aber löslich in Alkohol und Aether. Es riecht schwach nach Heu, durchaus nicht nach Baldrian; an der Luft absorbirt es Sauerstoff, und bildet Valeriansäure, welche sich durch den Geruch erkennen lässt. Durch Salpetersäure wird es in der Kälte nicht verändert, beim Erhitzen in eine harzige Substanz verwandelt. In Schwefelsäure löst es sich mit blutrother Farbe, Wasser fällt aus der Lösung einen Theil des Valerols, ein anderer Theil hat sich mit der Schwefelsäure zu einer gepaarten Säure vereinigt, deren Bleisalz eine gummiähnliche Masse giebt.

Kalilauge verändert das Valerol nicht, in schmelzendes Kalihydrat getropft folgt augenblicklich Zersetzung, indem sich Wasserstoff entwickelt, und kohlensaures und valeriansaures Kali gebildet wird.

$$\underbrace{C_{12}H_{10}O_2}_{\text{Valerol}} + 3KO + 5HO = KO.\underbrace{C_{10}H_9O_3}_{\text{Valeriansäure.}} + 2(KO.CO_2) + 6H.$$

*Fe.*

*Baldriansäure und Baldriansaure Salze, s. Bd. I, und Valeriansäure.

Baleïn. Mit diesem Namen hat v. Kerkhoff die reine Hornsubstanz des sogenannten Fischbeins belegt, welche, nach Mulder, zu den schwefelhaltigen Proteinkörpern gehört und folgende Zusammensetzung hat: $C_{40,8}H_{6,8}N_{15,7}O_{23,1}S_{3,6}$ (?) Früher hat Saussure den Wallrath eben so benannt. *Wp.*

Balsam, canadischer, s. Terpenthin, canadischer.

*Balsam de Mecca, Meccabalsam. Es giebt wahrscheinlich drei Arten desselben. Der schönste und theuerste, welcher höchst angenehm riecht und wohl nur im Orient verbraucht wird, soll in klaren, farblosen Tropfen aus den Blüthen von *Balsamodendron gileadense* ausschwitzen. Eine geringere Sorte fliefst freiwillig oder nach gemachten Einschnitten aus den jungen Aesten der Pflanze. Sie ist dünnflüssig, blassgelb, trübe wie Mandelsyrup und riecht sehr angenehm nach Rosmarin und Citronen. Der Geschmack ist bitterlich scharf. An

Digitized by Google

der Luft erhärtet dieser Balsam allmälig ganz und wird durchsichtiger. Die dritte Sorte wird durch Auskochen des Holzes und der Zweige mit Wasser erhalten. Sie ist etwas dickflüssiger als Copaivabalsam, wird, in der Hand gerieben, seifenartig weifs und bildet, auf Wasser getropft, eine Haut, welche sich mit einer Federfahne leicht abnehmen lässt. Spiritus löst diesen Balsam nur theilweise und hinterlässt eine durchsichtige, wohlriechende Substanz, von welcher warmer Alkohol von 0,815 zwei Drittel auflöst. Der Rest ist eine flockige, fadenziehende Substanz.

Trommsdorf fand einen von Petersburg ab in den Handel gebrachten Meccabalsam zusammengesetzt aus ätherischem Oel, 30,0 Procent; Hartharz, 6,0 Procent; Weichharz, 4,0 Procent; bitterem Farbstoff, 0,4 Procent.

Das ätherische Oel war farblos, roch sehr angenehm und schmeckte scharf. Es war in Alkohol, Aether, Steinöl und fetten Oelen löslich und explodirte nicht mit Jod. Schwefelsäure löste es mit dunkelrother Färbung auf und verharzte es. Ebenso Salpetersäure. Alkalien wirkten nicht darauf.

Wurde der Destillationsrückstand mit starkem Alkohol in der Wärme behandelt, so löste sich das Hartharz auf, das weiche Harz blieb zurück. Jenes war honiggelb, durchsichtig, brüchig und leicht zu pulvern. Specif. Gewicht = 1,333. Es erweichte bei + 44° und schmolz vollständig bei + 90°. Aufser in Alkohol war es auch in Aether, fetten und ätherischen Oelen löslich. Schwefelsäure löste dasselbe mit dunkelrother Farbe auf, concentrirte Salpetersäure bildete damit Oxalsäure und eine gelbe, salbenartige Substanz. Mit Alkalien gab es wahrscheinlich Verbindungen, welche in freiem Alkali unlöslich sind.

Das Weichharz war braun und klebrig, die Klebrigkeit verlor sich aber nach und nach. Es hatte weder Geruch noch Geschmack, erweichte nach dem Austrocknen bei + 100° und schmolz vollständig bei + 112°. In fetten und flüchtigen Oelen war es löslich, aber nicht in Alkohol und Aether. Alkalien und concentrirte Schwefelsäure griffen es nicht an, Salpetersäure blähte es auf und machte es zerreiblich.

Bonastre hat auch den Meccabalsam untersucht. Er fand darin

| | |
|---|---|
| flüchtiges, angenehm riechendes Oel . . . . . | 10,0 |
| braunes, bitteres, in Wasser und Alkohol lösliches Extract . . | 4,0 |
| saures, in Alkohol lösliches, nicht erhärtendes Harz . . . . . | 70,0 |
| weifsgraues, steifes, in Alkohol schwer lösliches Harz . . . . | 12,0 |
| eine saure Substanz und Unreinigkeiten . . . . . | 4,0. |

Eine mögliche Verfälschung des Meccabalsams mit canadischem Terpenthin soll man, nach Bonastre, daran erkennen, dass letzterer nach Abdestillation des Oels ein trockenes, pulverisirbares Harz hinterlässt, was mit dem Meccabalsam nicht der Fall ist.

Ein alter, aus den ägyptischen Gräbern hergebrachter Balsam war nur in der Wärme flüssig und wohlriechend. Aetherisches Oel fand sich nicht mehr darin, aber freie Essigsäure. In dem braunen, weichen Harze bemerkte man weifse, krystallinische Körnchen. *Wp.*

*Balsam, peruanischer[1]). Der schwarze peruanische Balsam wird nach Berluz und Sallé nicht durch Auskochen der Stamm-

[1]) Comptes rendus, 1838. Sec. Sem. Nr. 20. Annales de Chimie et de Physik, 1839. Fevr. p. 180 — 204. Oversight af kongl. danske Videnskabernes Forhandl. 1849, p. 9.



Digitized by Google

rinde und Zweige von *Myroxylon peruiferum* gewonnen, sondern er kommt von einer Liane, welche sich nur auf einem beschränkten Bezirke von Guatimala findet. Die den Kern der Frucht dieses Baumes umgebende Hülle enthält zwei Schläuche, in deren jedem sich etwa 40 — 50 Centigramme Balsam fertig gebildet vorfinden. Peruanischer Balsam heifst er blofs deshalb, weil er von Peru aus in den Handel kommt. Frisch soll er sehr dünnflüssig und dunkelbraun seyn.

Guibourt stellt obige Angaben in Abrede. Nach den ihm zugekommenen Nachrichten wird der Perubalsam auf der Küste von San Sonate durch Einschnitte in den Stamm einer Myrospermum-Art gewonnen. Die Früchte dieses Baums enthielten zwar auch im Mesocarpium ein wenig gelblichen Balsam, doch würde die Quantität desselben für den Handel längst nicht ausreichen.

Nach den Untersuchungen von Fremy enthält der schwarze Perubalsam des Handels folgende Substanzen in wechselndem Mengenverhältniss: ein eigenthümliches Oel (Perubalsamöl), welches er Cinnamein nennt, Zimmtsäure, Harz und einen krystallisirbaren Stoff, von Fremy Metacinnamein genannt.

Löst man den Balsam in Alkohol und setzt eine weingeistige Kalilösung zu, so schlägt sich eine Verbindung von Kali mit Harz nieder und das Cinnamein oder Perubalsamöl bleibt in Auflösung. Durch Vermischung der Flüssigkeit mit Wasser scheidet es sich ab, die vorhandene Zimmtsäure aber findet sich in der wässerigen Flüssigkeit an Kali gebunden. Man reinigt das Oel nicht nur durch Auflösen in Steinöl und Verflüchtigen des letztern, sondern auch durch starke Abkühlung und Wiederauflösen in schwachem Alkohol von dem krystallinischen Metacinnamein. Darnach hat es die Formel $C_{54} H_{26} O_8$.

Durch Behandlung mit concentrirter Kalilauge wird das Cinnamein zersetzt in Zimmtsäure und ein leichtes, flüchtiges Oel, welches Fremy Peruvin nennt und dessen Formel $C_{18} H_{12} O_2$ ist.

Das Metacinnamein, jener krystallinische Körper, welcher sich durch Abkühlung aus dem Balsam abscheiden lässt, hat die Zusammensetzung $C_{18} H_8 O_2$ oder $C_{18} H_7 O_2 . H$ und ist demnach isomerisch mit Cinnamylwasserstoff. Von Kali wird es unter Entwickelung von Wasserstoff in zimmtsaures Kali verwandelt. Eine gleiche Umbildung erleidet es durch die Luft und dadurch erklärt sich die Gegenwart der Zimmtsäure im Perubalsam, so wie der Umstand, dass das Metacinnamein zuweilen ganz darin fehlt.

Plantamour's Untersuchungen des Perubalsams haben andere Resultate gegeben. Freilich wurden sie auch anders angestellt. Der Balsam wurde nämlich mit Kalilauge verseift, das bei Auflösung der Seife in Wasser sich auf der Oberfläche abscheidende ölige Cinnamein wurde abgenommen und so lange mit Wasser und Alkohol gewaschen, bis es hellröthlich war und beim Verdunsten des Alkohols kein Harz mehr absetzte. So gereinigt hatte es die Formel: $C_{16} H_{14} O_2$.

Es setzte beim Abkühlen niemals Metacinnamein ab. Mit alkoholischer Kalilösung bildete es eine gelbe, weiche, wohlriechende Seife, bei deren Auflösung in Wasser sich eine Oelschicht abschied. Beim Destilliren der Mischung ging zuerst ein schweres, klares, aromatisches Oel über; wurde die Destillation unter Zusatz von Wasser fortgesetzt, so kam später eine leichte Flüssigkeit von weniger aromatischem Geruche. Die schwere Flüssigkeit hatte nach der Rectification über Chlorcalcium die

Digitized by Google

Zusammensetzung $C_{22} H_{14} O_4$ und war demnach nichts anderes, als Zimmtsäureäther, zu dessen Bildung sich allerdings die Elemente, Zimmtsäure und Alkohol vorfanden, der aber merkwürdiger Weise durch das anwesende Kali nicht zersetzt worden war.

Das leichte Liquidum entsprach Fremy's Peruvin. Der trockene Rückstand in der Retorte gab, in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, zuerst einen Niederschlag von Zimmtsäure, durch Abdampfen der Mutterlauge schieden sich später blumenkohlähnliche Krystalle einer andern Säure ab, welche Plantamour Kohlenbenzoësäure (Myroxylsäure) nennt (s. d. Art.).

Da das Auftreten des Zimmtäthers bei den Versuchen von Plantamour immer etwas Räthselhaftes hat, so sind von Scharling Untersuchungen angestellt, ob derselbe sich aus dem Perubalsam auch ohne Concurrenz von Alkohol darstellen lasse. Bei der Destillation des Balsams mit Wasser erhielt er keinen Zimmtäther, überhaupt keinen flüchtigen ölartigen Körper, selbst wenn der Siedepunkt der Flüssigkeit durch Kochsalz oder Chlorzink bedeutend erhöht wurde. Eben so wenig fand er sich unter den Producten der trockenen Destillation des Balsams für sich oder mit Zusatz von kohlensaurem Natron. Wurde aber 1 Thl. Balsam mit 2 Thln. Kalilauge geschüttelt, so schied sich nach 24 Stunden Cinnamein ab, welches mit Schwefelkohlenstoff und Kali xanthogensaures Kali bildete, eine Reaction, welche, nach Scharling, allen zusammengesetzten Aetherarten zukommt. Bei der Destillation eines Gemisches von 1 Thl. Balsam mit 2 Thln. Kalilauge von 1.3 specif. Gewicht, welches 24 Stunden gestanden, gingen mit dem Wasser zwei ölige Körper über, ein leichter und ein schwerer, welche ebenfalls beide mit Schwefelkohlenstoff und Kali erstarrten und xanthogensaures Kali gaben. Die schwere Flüssigkeit erwies sich auch nach andern Reactionen wirklich als Zimmtäther und demnach wäre allerdings Alkohol zur Bildung eines zusammengesetzten Aethers nicht durchaus nothwendig.

Scharling betrachtet Fremy's Cinnamein ($= C_{45} H_{26} O_8$) als eine Verbindung von 1 At. Zimmtäther mit 2 At. des Plantamour'schen Cinnameins $= 2 (C_{16} H_7 O_2) + C_{22} H_{12} O_4$. Die Bildung des Zimmtäthers hätte demnach ihren Grund einfach in der Abscheidung desselben von dem letztern Körper. Dabei bleibt es indess immer noch unerklärt, warum das Kali den Zimmtäther nicht zersetzt.

Was das leichtere, durch Destillation des Balsams mit Kali erhaltene Oel betrifft, so leitet Scharling die Bildung des xanthogensauren Kalis aus demselben nicht von eingemengtem Zimmtäther ab, sondern er sieht diese Substanz selbst als einen zusammengesetzten Aether an, bestehend aus $C_4 H_5 O + C_{32} H_{19} O_3$, entsprechend 2 At. des Peruvins von Fremy und Plantamour. *Wp.*

* **Balsam de Tolu**[1]. Nach den Versuchen von Fremy verhält sich der Tolubalsam fast ganz wie Perubalsam. Deville hat dies nicht bestätigt.

Es kommen mehrere Arten des Tolubalsams im Handel vor, die zwar an Consistenz und Durchsichtigkeit verschieden sind, aber nach Deville ein gleiches chemisches Verhalten zeigen. Dieser Chemiker

[1]) Comptes rendus, T. XXIV. p. 114—616. Annal. de Chimie et de Phys. [3] 1841. Oct. p. 151—195.

Digitized by Google

hat aus dem Tolubalsam folgende Substanzen dargestellt: 1) einen flüssigen Kohlenwasserstoff nach der Formel $C_{24}H_{18}$, den er Tolen nennt (vergl. d. Art.); 2) Benzoësäure und Zimmtsäure; 3) Cinnamein; 4) Harz; 5) Benzoëäther und einen Körper, welchen er Benzoen (Toluol s. d.) nennt. Die beiden letztern sind Producte der trockenen Destillation.

Vielleicht kommt in dem Balsam auch noch ein mit Benzoylwasserstoff isomerer Körper vor.

Bei der Destillation des Tolubalsams mit Wasser erhält man eine geringe Menge flüchtiges Oel, welches an der Luft Benzoësäure absetzt und dann durch Verharzung ganz fest wird. Es ist ein Gemisch von mehreren Substanzen. Beim Erhitzen desselben bis $+ 160^0$ destillirt zunächst das Tolen, welches nach der Rectification über Kali bei $+ 170^0$ siedet und mit Walter's Cedren polymer ist. Nachdem das Tolen übergegangen, erscheinen in der Vorlage Krystalle von Benzoësäure und zuletzt bleibt in der Retorte ein zäher Rückstand, welcher auf Papier Flecke macht, mit Alkalien sich theilweise verbindet und bei $+ 340^0$ nicht ohne Zersetzung flüchtig ist. Was bei $+ 340^0 - 350^0$ übergeht, hat die Zusammensetzung des Cinnameins.

Vielleicht enthält das Toluöl auch noch andere Körper. Sammelt man nämlich bei der Rectification des Tolens die letzten Portionen, welche bei $+ 150^0$ übergehen, so haben diese die Zusammensetzung eines Tolenhydrats. Die Benzoësäure ist vielleicht nur mit den Wasserdämpfen übergerissen oder aus einem dem Benzoylwasserstoff isomeren Körper gebildet.

Die freien Säuren des Balsams lassen sich auf verschiedene Art ausziehen. Lässt man denselben längere Zeit mit heifsem Wasser stehen, so scheidet sich beim Erkalten des letztern Zimmtsäure ab. Behandelt man den Balsam, besonders solchen, der sehr zähe ist, mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, so färbt er sich ziegelroth und man erhält eine grüngelbe Flüssigkeit, aus welcher Chlorcalcium Harzkalk und kohlensauren Kalk niederschlägt. Die entfärbte Flüssigkeit lässt dann auf Zusatz von Salzsäure einen Niederschlag fallen, welcher in seiner Zusammensetzung der Benzoësäure sehr nahe kommt. Von Kalilauge wird der Balsam gänzlich aufgelöst. Wird diese Auflösung mit Kohlensäure gesättigt, mit Chlorcalcium und dann mit Salzsäure gefällt, so besteht der durch letztere entstandene Niederschlag aus Benzoësäure und Zimmtsäure, welche aus einer heifsen Lösung in Alkohol gesondert krystallisiren und sich durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigen lassen.

Das Harz des Tolubalsams entspricht der Formel $C_{18}H_{10}O_5$. Man erhält es rein, indem man den Balsam in verdünnter Kalilauge auflöst. Die dabei sich abscheidenden Tröpfchen von Tolen werden mit Fliefspapier weggenommen. Alsdann wird das freie Alkali in der Auflösung mit Kohlensäure gesättigt, wobei sich eine Verbindung des Harzes mit Kali niederschlägt. Der Rest des noch aufgelöst gebliebenen Harzes wird mit Chlorcalcium gefällt. Aus beiden Niederschlägen scheidet man das Harz durch Salzsäure ab. Zu fernerer Reinigung von anhängendem Oel, welches dasselbe bei $+ 120^0$ weich und klebrig macht, wird es in Alkohol aufgelöst und durch Wasser wieder niedergeschlagen. Darnach stellt es ein rosenrothes Pulver dar, welches schwach nach Vanille riecht und seine Farbe leicht verändert. Es zieht leicht Feuchtigkeit an. Mit rauchender Salpetersäure entzündet es sich.

Wenn man den bei der Destillation des Tolubalsams mit Wasser bleibenden harzigen Rückstand an der Luft erhitzt, bis er ruhig fliefst

Digitized by Google

und dann in einer geräumigen Retorte ferner einer starken Hitze aussetzt, so geht unter regelmäfsigem Kochen eine farblose, zähe, in der Vorlage krystallisirende Substanz über. Die Destillation wird nun durch starkes Aufblähen des Retorteninhalts schwierig, doch geräth derselbe bei öfterem Schütteln der Retorte unter gleichzeitiger Erhöhung der Temperatur nochmals in ruhigen Fluss, es entwickelt sich viel Gas, wenig Wasser und zuletzt destillirt eine schwere, farblose, dünne Flüssigkeit. Am Ende bleibt Kohle mit Harz gemengt zurück. Die Gase sind ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure, die krystallinische Substanz ist nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol fast reine Benzoësäure mit etwas Zimmtsäure; das flüssige Destillat besteht aus Benzoëäther und einem flüchtigen Kohlenwasserstoffe, den Deville Benzoen, Berzelius aber, dem Benzol entsprechend, Toluol genannt hat (vergl. d. Art.).

Das Toluol hat die Formel $C_{14}H_8$. Man trennt es von dem Benzoëäther, indem man das rohe Destillat umdestillirt, alles unter $+ 180^0$ Uebergehende für sich nimmt und dann bei $+ 130^0$—$140^0$, zuletzt auch noch über Aetzkali rectificirt und mit Chlorcalcium trocknet.

Der Tolubalsam ist zuletzt von E. Kopp untersucht. Nach diesem Chemiker ist die Zusammensetzung desselben viel einfacher, als sie Deville angegeben. Er enthält nämlich 1) Tolen, für welches Kopp die Formel $C_{10}H_4$ vorzieht; 2) Zimmtsäure; 3) ein in Weingeist leicht lösliches Alphaharz $= C_{36}H_{19}O_8$; 4) ein in Weingeist schwer lösliches Betaharz $= C_{18}H_{10}O_5$ oder $C_{36}H_{20}O_{10}$.

Nach Kopp präexistirt die von Deville angegebene Benzoësäure im Tolubalsam nicht.

Das Alphaharz ist braun, in der Kälte spröde, durchscheinend und glänzend. Es schmilzt bei $+ 60^0$ und löst sich leicht in Weingeist und Aether. Concentrirte Schwefelsäure färbt dasselbe purpurroth. In Kalilauge gelöst, oxydirt es sich leicht und geht in das Betaharz über. Bei der trockenen Destillation giebt es Toluol und Benzoësäure.

Das Betaharz ist gelbbraun, geruch- und geschmacklos, schmilzt erst über $+ 100^0$ und löst sich nur wenig in Alkohol und Aether. In Schwefelsäure löst es sich mit violettrother, in Kalilauge mit dunkelbrauner Farbe. Das Gemenge beider Harze liefert bei Behandlung mit Salpetersäure Kohlensäure, salpetrige Säure, Stickstoffoxyd, Bittermandelöl, Blausäure und etwas Benzoësäure, nebst einem dieselbe am Krystallisiren hindernden gelben, harzigen Farbstoffe, welcher durch Destillation zerstört werden kann. Darnach erhält man reine Benzoësäure bis zu einem Drittel des angewandten Harzes.

Nach Kopp hat der Tolubalsam ursprünglich die Formel des Alphaharzes $= C_{36}H_{19}O_8$. Durch Oxydation bildet sich daraus Zimmtsäure, Betaharz und Wasser: $C_{36}H_{19}O_8 + 2\,O = C_{18}H_8O_4 + C_{18}H_{10}O_5 + HO$.

Das Alphaharz kann leicht Benzoësäure liefern, denn $C_{18}H_{10}O_5 = C_{14}H_6O_4 + 2\,HO + C_4H_2$. Dieser Kohlenwasserstoff giebt vielleicht zur Bildung des Tolens Anlass. *Wp.*

**Barium, Bestimmung und Trennung von anderen Metallen.** Die Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts bietet ein Mittel dar, den Baryt durch Fällung mit Schwefelsäure mit der gröfsten Schärfe zu bestimmen. Enthält die Flüssigkeit zugleich Salpetersäure, so schlägt sich mit dem schwefelsauren Baryt fast immer

Digitized by Google

salpetersaurer Baryt in Form eines schwer löslichen Doppelsalzes nieder, woraus das salpetersaure Salz selbst durch lange anhaltendes Auswaschen fast nie ganz zu entfernen ist. Die Gegenwart von Salpetersäure ist daher bei den Fällungen des Baryts durch Schwefelsäure möglichst zu vermeiden. Ist aber dieselbe nicht zu umgehen, so verfährt man am besten auf die Weise, dass man den ausgewaschenen Niederschlag trocknet, stark glüht, dann mit Wasser auskocht, abermals filtrirt und so lange auswäscht, bis das durchlaufende Wasser keinen Rückstand mehr hinterlässt. Durch das Glühen wird der dem schwefelsauren Salz beigemengte salpetersaure Baryt in Aetzbaryt verwandelt, der sich dann vom unveränderten schwefelsauren Baryt durch kochendes Wasser leicht trennen lässt. Auch mit Chlorbarium bildet der schwefelsaure Baryt ein schwer lösliches Doppelsalz, wenn man eine concentrirte Lösung des ersteren durch Schwefelsäure präcipitirt. Die Fällung darf daher immer nur mit gehörig verdünnten Flüssigkeiten vorgenommen werden.

Von den durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen fällbaren Metallen trennt man das Barium am besten durch dieses Gas, vom Eisenoxyd und der Thonerde durch Ammoniak, von den übrigen durch Schwefelammonium fällbaren Metallen durch letzteres, welches jedoch frei seyn muss von schwefelsaurem Salz. Aus der abfiltrirten von Schwefelammonium rasch befreiten Flüssigkeit fällt man dann den Baryt durch Schwefelsäure, oder wenn gleichzeitig Strontianerde oder Kalkerde vorhanden sind, mit kohlensaurem Ammoniak aus.

Von der Strontianerde trennt man den Baryt aus der gemeinschaftlichen salzsauren Lösung am genauesten durch frisch bereitete oder wenigstens in Glasgefäfsen nicht zu lange aufbewahrte Kieselfluorwasserstoffsäure, worauf man die Flüssigkeit mit Alkohol vermischt, in welchem das im Wasser etwas auflösliche Kieselfluorbarium ganz unlöslich ist. Aus sehr verdünnten Auflösungen setzt sich der Niederschlag erst nach einigen Stunden vollständig ab, was durch Erhitzen noch beschleunigt werden kann. Er wird auf einem gewogenen Filter ausgewaschen, getrocknet und gewogen, und der Barytgehalt aus der Formel: $3\,BaF.2\,SiF_3$ berechnet.

Die Methode, den Baryt als chromsauren Baryt mit chromsauren Kali zu fällen, womit die Strontiansalze in verdünnter Lösung keinen Niederschlag erzeugen, oder die trockenen Chlormetalle mit Alkohol zu behandeln, welcher nur das Chlorstrontium auflöst, geben keine so genauen Resultate, da der chromsaure Baryt im Wasser und das Chlorbarium in Alkohol nicht ganz unlöslich ist.

Von der Kalkerde wird der Baryt am sichersten durch Fällung der sehr verdünnten Auflösung mit Schwefelsäure und sorgfältiges Auswaschen getrennt. Da der schwefelsaure Kalk in heifsem Wasser nicht löslicher ist als in kaltem, so genügt es, den Niederschlag mit kaltem Wasser zu waschen. Die Trennung der festen Chlormetalle durch Alkohol, welcher Chlorcalcium auflöst, ist viel weniger genau. *H. K.*

**Bariumoxysulfuret.** Beim Aufbewahren einer Auflösung von Schwefelbarium in heifsem Wasser in einem verschlossenen Gefäfs scheiden sich in Folge der Umsetzung des Schwefelbariums mit den Elementen des Wassers (s. Art. **Bariumsulfuret**) zuerst Krystalle von Barythydrat ab. Die darauf folgende erst schuppige und dann körnige Krystallisation enthält Verbindungen (vielleicht auch nur Gemenge) von

Digitized by Google

Barythydrat mit wasserhaltigem Schwefelbarium. H. Rose fand erstere approximativ nach der Formel: 4 BaO + 3 BaS + 48 HO, die zweite der Formel: BaO + BaS + 20 HO entsprechend zusammengesetzt.

Die tafelartigen Krystalle von der Form eines Hexagonaldodekaeders mit abgestumpften Endecken, welche sich aus einer nicht zu concentrirten Lösung von Schwefelbarium in heifsem Wasser nach etwa zwei Monate langem Stehen in einem verschlossenen Gefäfse abscheiden, sind, nach H. Rose, ein anderes Oxysulfuret von der Zusammensetzung: BaO + 3 BaS + 28 HO). Sämmtliche Oxysulfurete werden durch Kochen mit Wasser in derselben Weise wie einfach Schwefelbarium in Bariumsulfhydrat und Barythydrat zersetzt, welches letztere bei Anwendung einer nicht zu grofsen Menge Wassers nach dem Erkalten herauskrystallisirt. *H. K.*

## Bariumoxyd s. Baryt.

**Bariumsulfhydrat:** BaS.HS + x aq. Bildet sich wie die Sulfhydrate der Alkalimetalle durch Sättigen einer Lösung von Barytwasser oder von einfach Schwefelbarium (wozu die rohe durch Glühen von Schwerspathpulver mit Kohle erhaltene, mit Wasser angerührte Masse verwendet werden kann) mit Schwefelwasserstoff. Dampft man darauf die Lösung bei abgehaltenem Zutritt der Luft ab und lässt erkalten, so scheidet sich zuerst Barythydrat ab. Auf Zusatz von Alkohol zu der Mutterlauge fällt ein wenig unterschwefligsaurer Baryt mit Schwefel nieder; wird darauf die davon abfiltrirte Flüssigkeit bis zu — 10° abgekühlt, so krystallisirt das Bariumsulfhydrat in vierseitigen Säulen aus. Eine andere von H. Rose beobachtete Bildungsweise desselben durch Zersetzung von einfach Schwefelbarium mit Wasser findet sich im Art. Bariumsulfuret angegeben.

Das krystallisirte Bariumsulfhydrat enthält Krystallwasser, welches beim Erhitzen unter Weifswerden der Krystalle fortgeht. Erst bei anfangendem Glühen soll der Schwefelwasserstoff daraus entweichen, und dunkelgelbes, nach dem Erkalten weifs werdendes einfach Schwefelbarium zurückbleiben. An der Luft verwittert es zu einer weifsen Masse, welche aus unterschwefligsaurem und schwefelsaurem Baryt besteht. Es ist unlöslich in Alkohol, aber sehr leicht löslich in Wasser. Diese Lösung entwickelt beim Kochen Schwefelwasserstoffgas, und fällt aus schwefelsaurem Manganoxydul Schwefelmangan unter Entbindung des nämlichen Gases. *H. K.*

**Bariumsulfuret.** Barium und Schwefel verbinden sich in mehreren Verhältnissen mit einander. Die bekannteste dieser Verbindungen ist das

Einfach Schwefelbarium (Schwefelbaryt): BaS. Man erhält dasselbe in fester Form und rein, wenn über in einer Röhre erhitzten Aetzbaryt so lange ein Strom von Schwefelwasserstoff oder Kohlensulfid geleitet wird, als sich noch Wasser (oder Kohlenoxyd) bildet, oder wenn man gepulverten bis zum Rothglühen erhitzten schwefelsauren Baryt durch Wasserstoff reducirt. So bereitet stellt es eine weifse im Wasser leicht lösliche, durch Glühen an der Luft schwer oxydirbare Masse von alkalischem und hepatischem Geschmack dar, welche an der Luft, der gleichzeitigen Einwirkung von Kohlensäure und Feuchtigkeit ausgesetzt, gleichförmig und anhaltend Schwefelwasserstoff entwickelt und sich allmälig in



Digitized by Google

kohlensauren Baryt verwandelt. Stärkere Säuren zerlegen es sogleich unter lebhafter Schwefelwasserstoffgas-Entbindung. Wasserdampf über rothglühendes Schwefelbarium geleitet, verwandelt es unter Freiwerden von Wasserstoffgas in schwefelsauren Baryt (Regnault).

Weniger rein, nämlich noch mit Kohle oder unzersetzten schwefelsauren Baryt gemengt, erhält man das Schwefelbarium durch Glühen von 1 Aeq. schwefelsauren Baryt mit 4 Aeq. Kohlenpulver, wobei ersterer seinen Sauerstoff in Form von Kohlenoxyd ausgiebt. Anstatt diese Reduction in einem Tiegel vorzunehmen, verfährt man — besonders dann, wenn es sich um Darstellung einer gröfseren Menge Schwefelbarium handelt — am besten auf die Weise, dass man 1 Thl. feines Schwerspathpulver mit $^1/_4$ Thl. Holzkohle und $^1/_8$ Thl. Roggenmehl innig mengt, mit Wasser zu einem steifen Teig anrührt, und daraus kleine handgrofse Bröde formt. Nachdem dieselben wieder getrocknet sind, werden sie in einem geräumigen, gut ziehenden Ofen, wie die Erze in den Hohöfen, zwischen Kohlen geschichtet, das Ganze mit einer starken Kohlenschicht bedeckt und geglüht. Wenn der Ofen in volle Gluth gerathen ist, bedeckt man die Kohlen mit Asche und verschliefst denselben. Das nach dem Erkalten herausgenommene Schwefelbarium besitzt gewöhnlich noch die Form der Bröde, ist jedoch stark zusammengesintert, leicht zerbrechlich, von grauer Farbe.

Das Schwefelbarium scheint sich nicht unzersetzt im Wasser zu lösen, vielmehr geht dabei, ohne Zweifel in Folge der Schwerlöslichkeit des Barythydrats, eine Zersetzung in der Weise vor sich, dass sich auf Kosten der Elemente des Wassers 2 Aeq. Schwefelbarium in 1 Aeq. Bariumsulfhydrat und 1 Aeq. Baryt verwandeln, welches letztere zum Theil mit unzersetztem Schwefelbarium zu einem Oxysulfuret sich vereinigt. Dass eine Zersetzung in diesem Sinne stattfindet, geht aus folgenden Beobachtungen H. Rose's hervor.

Uebergiefst man durch Glühen von schwefelsaurem Baryt mit Kohle erhaltenes Schwefelbarium in einem verschliefsbaren Gefäfse mehrere Male nach einander mit einer zur vollständigen Auflösung unzureichenden Menge kalten Wassers, und lässt dasselbe jedesmal 24 Stunden darüber stehen, so enthalten die ersten durch etwas mehrfach Schwefelbarium gelblich gefärbten Aufgüsse fast nur Bariumsulfhydrat, was man daran erkennt, dass sie beim Vermischen mit einer Lösung von neutralem schwefelsauren Manganoxydul unter Fällung von röthlichem Schwefelmangan — und etwas Schwefel, von dem Gehalt an mehrfach Schwefelbarium herrührend — eine reichliche Menge Schwefelwasserstoffgas ausgeben; die späteren Aufgüsse erzeugen denselben fleischrothen Niederschlag mit schwefelsaurem Manganoxydul, ohne jedoch Schwefelwasserstoff zu entwickeln, und enthalten daher vorzugsweise einfach Schwefelbarium, die letzten halten fast nur das am schwersten lösliche Barythydrat aufgelöst, daran erkenntlich, dass sie mit obigem Mangansalz eine weifse Fällung von Manganoxydulhydrat erzeugen.

Zieht man rohes Schwefelbarium mit einer hinreichenden Menge kochenden Wassers aus, so erhält man eine Lösung, welche sich ganz wie einfach Schwefelbarium verhält. Wenn man sie aber längere Zeit in einem verschlossenen Gefäfse sich überlässt, so setzt sich daraus zuerst Barythydrat in Krystallen ab. Später erscheinen schuppige, dann körnige Krystalle, aus zwei verschiedenen Verbindungen von Bariumsulfuret mit Barythydrat bestehend (s. Bariumoxysulfuret). Wird darauf

Digitized by Google

die Mutterlauge von den verschiedenen Krystallisationen durch Abdampfen concentrirt, so entweicht Schwefelwasserstoffgas, und beim Erkalten scheidet sich ein weifses Pulver von wasserhaltigem Bariumsulfuret ab: BaS + 6 aq., während das am leichtesten lösliche Bariumsulfhydrat in Lösung bleibt (H. Rose).

Durch Kochen mit einer wässerigen Lösung von Schwefelbarium mit fein gepulvertem Kupferoxyd im Ueberschuss, wird Schwefelkupfer und Barythydrat gebildet, welches sich beim Erkalten der heifs filtrirten Lösung in Krystallen abscheidet. Dies ist die leichteste und beste Methode, sich Barythydrat in Menge zu verschaffen, wie überhaupt das Schwefelbarium als Ausgangspunkt zur Darstellung aller übrigen Bariumverbindungen dient.

Ein Gemenge von einfach Schwefelbarium mit schwefelsaurem Baryt, welches man durch Glühen des letzteren mit einer unzureichenden Menge kohlehaltiger Materie erhält (am besten Tragantschleim, womit das Schwerspathpulver zu einem steifen Teig angerührt und zu Kuchen geformt wird), bildet den sogen. Bologneser Leuchtstein (s. Leuchtsteine).

Dreifach Schwefelbarium, $BaS_3$, soll, nach Vauquelin, neben schwefelsaurem Baryt durch Glühen von 8 Thln. Baryt mit 6 Thln. Schwefel entstehen, wobei sich 1,78 Thle. des letzteren verflüchtigen. Beim nachherigen Auflösen der dreifach Schwefelbariums in Wasser bleiben 2,8 Thle. schwefelsaurer Baryt ungelöst. Wird befeuchtetes dreifach Schwefelbarium zum Glühen erhitzt und Wasserdampf darüber geleitet, so soll, nach Gay-Lussac, Schwefelwasserstoff entweichen und schwefelsaurer Baryt gebildet werden.

Fünffach Schwefelbarium erhält man in Auflösung durch Kochen einer Lösung von einfach Schwefelbarium (oder Bariumsulfhydrat, welches dabei Schwefelwasserstoff entwickelt) mit Schwefel, oder, mit unterschwefligsaurem Baryt gemengt, durch Auflösung von Schwefel in kochendem Barytwasser. Es bildet eine gelbe, alkalische Flüssigkeit von bitterem Geschmack, welche im Vacuum über Schwefelsäure zu einer gelblichen, unkrystallinischen Masse eintrocknet, an der Luft unter Abscheidung von Schwefel sich langsam zu unterschwefligsauren Baryt oxydirt. *H. K.*

* Barythydrat. Die Krystalle desselben enthalten nach einer neuen Untersuchung von Filhol[1]) 8 Atome Wasser. Seine rationelle Zusammensetzung entspricht daher wohl der Formel: BaO.HO + 7 aq. Ihr specif. Gewicht beträgt 2,188. *H. K.*

Barytwasser wird die Auflösung von Barythydrat in Wasser genannt.

* Basen, organische[2]). Seit der Abfassung des gleichnamigen Artikels (Bd. I, S. 693), dessen Vervollständigung hier ver-

---

[1]) Journal de Pharm. et de Chimie, [3] T. VII, pag. 271; Annalen der Chemie, Bd. 56, S. 222.

[2]) Die Literatur der in diesem Artikel abgehandelten Gegenstände vergleiche man bei den einzelnen Basen.

Digitized by Google

sucht wird, hat die Wissenschaft eine grofse Reihe von Thatsachen erworben, welche einen Nachtrag wünschenswerth machen.

Zu den damals bekannten natürlichen Alkaloiden sind mehrere neue hinzugekommen, verschiedene der damals nicht näher untersuchten sind seitdem analysirt, und manche Formeln berichtigt worden. Basen, welche früher als verschiedene selbständige Individuen anerkannt wurden, haben sich als identisch erwiesen, mehrere endlich sind durch neue Untersuchungen gänzlich aus der Liste der Basen vertilgt worden.

Auf der andern Seite sind die Chemiker seit jener Zeit mit einer sehr grofsen Anzahl künstlicher, besonders flüchtiger, Basen bekannt geworden, welche sich in sehr mannigfaltiger Weise bilden. Mehrere dieser Bildungsweisen stehen vereinzelt da, andere aber sind von allgemeinerer Natur und versprechen Resultate, welche nicht nur für die Theorie, sondern auch für die Praxis von hohem Werthe seyn werden. Es lässt sich kaum bezweifeln, dass jetzt, nachdem bereits eine so grofse Masse von Material angehäuft worden ist, die künstliche Darstellung der Alkaloide nicht lange mehr auf sich warten lassen wird.

In dieser Hoffnung werden wir bestärkt durch die Erwerbung bestimmterer Ansichten über die Constitution der organischen Basen, welche man den neuesten Untersuchungen über diesen Gegenstand verdankt.

Unsere Nachträge betreffen demnach vorzugsweise drei verschiedene Punkte.

I. Eine Zusammenstellung der gegenwärtig bekannten organischen Basen, natürliche und künstliche, so wie die Formeln, welche die gröfste Wahrscheinlichkeit haben.

II. Eine Uebersicht der bis jetzt bekannten Bildungsweisen organischer Basen.

III. Eine Darlegung der theoretischen Ansichten über die Constitution der Alkaloide.

Wir lassen zuerst ein alphabetisch geordnetes Verzeichniss der organischen Basen folgen.

## I. Gegenwärtig bekannte organische Basen.

### A. Natürliche Basen.

#### a. Genauer gekannte.

| | | |
|---|---|---|
| Aconitin . . . . . | $C_{60} H_{27} N O_{14}$ | v. Planta Reichenau |
| Aricin . . . . . | $C_{20} H_{12} N O_3$ (?) | Pellétier, Manzini |
| Atropin [1]) . . . . . | $C_{34} H_{23} N O_6$ | Liebig<br>v. Planta, Reichenau |
| Bebeerin . . . . . | $C_{35} H_{20} N O_6$<br>$C_{38} H_{21} N O_6$ | Maclagan u. Tilley<br>v. Planta Reichenau |
| Berberin . . . . . | $C_{42} H_{18} N O_9$ | Fleitmann, Bödecker |
| Brucin . . . . . | $C_{46} H_{26} N_2 O_6$ | Dollfus |
| Caffein . . . . . | $C_{16} H_{10} N_4 O_4$ | Liebig u. Pfaff, Wöhler, Mulder, Stenhouse, Nicholson |

Caniramin vgl. Brucin.

---

[1]) Die bisher mit dem Namen Daturin bezeichnete, von Geiger und Hesse im Stechapfel (*Datura stramonium*) aufgefundene Basis ist nach v. Planta's Untersuchung identisch mit Atropin.

Digitized by Google

| | | |
|---|---|---|
| Chelerythrin | $C_{37} H_{16} N O_8$ (?) | Schiel |
| Chelidonin | $C_{40} H_{20} N_3 O_6$ | Will |
| Chinidin | Vielleicht isomer mit Chinin. (?) | Winkler |
| Chinin | $C_{20} H_{12} N O_2$ | Liebig |
| | $C_{38} H_{24} N_2 O_4$ | Laurent |
| Chininhydrat $\alpha$ | $C_{20} H_{12} N O_2 3 HO$ | van Heiningen |
| Chininhydrat $\beta$ | $C_{20} H_{12} N O_2 2 HO$ | van Heiningen |
| Chininhydrat $\gamma$ | $C_{20} H_{12} N O_2 HO$ | van Heiningen |
| Amorphes Chinin (Chinoidin). | | |
| Chinoidin vgl. Chinin. | | |
| Cinchonin | $C_{20} H_{12} N O$ | Liebig |
| | $C_{38} H_{24} N_2 O_2$ | Laurent |
| Cinchovatin vgl. Aricin. | | |
| Cissampelin vgl. Pelosin. | | |
| Codein | $C_{36} H_{21} N O_6$ | Gerhardt, Anderson |
| Colchicin | (?) | Pellétier u. Caventou; Geiger u. Hesse |
| Coniin | $C_{16} H_{16} N$ | Ortigosa |
| | $C_{17} H_{17} N$ | Blyth |
| | $C_{16} H_{15} N$ vielleicht | Gerhardt |
| Corydalin | $C_{68} H_{41} N_3 O_{22}$ (?) | Doebereiner jun. |
| | $C_{45} H_{27} N O_{18}$ (?) | Ruickholdt |
| | $C_{50} H_{30} N O_{20}$ (?) | Wackenroder |
| Curarin | (?) | Bousseingault u. Roulin; Pellétier u. Pertroy |
| Daturin vgl. Atropin. | | |
| Delphinin | $C_{27} H_{19} N O_7$ (?) | Couërbe |
| Emetin | (?) | Pellétier |
| Guanin (Xanthin) | $C_{10} H_5 N_5 O_2$ (?) | Unger |
| Guaranin vgl. Caffein. | | |
| Harmalin | $C_{27} H_{14} N_2 O_2$ | Fritzsche |
| | $C_{28} H_{14} N_2 O_2$ (?) | Gerhardt |
| Harmin | $C_{27} H_{12} N_2 O_2$ | Fritzsche etc. |
| | $C_{28} H_{12} N_2 O_2$ (?) | Gerhardt |
| Harnstoff | $C_2 H_4 N_2 O_2$ | Prout, Liebig u. Wöhler |
| Hyoscyamin | (?) | Geiger u. Hesse |
| Jervin | $C_{60} H_{45} N_2 O_5$ | Will |
| Kreatinin | $C_8 H_7 N_3 O_2$ | Liebig |
| Leucoharmalin vergl. Harmin. | | |
| Menispermin | $C_{18} H_{12} N O_2$ (?) | Pellétier u. Caventou |
| Morphin | $C_{35} H_{20} N O_6$ | Liebig |
| | $C_{34} H_{19} N O_6$ | Laurent |
| Narcein | $C_{28} H_{20} N O_{12}$ (?) | Couërbe |
| | $C_{32} H_{24} N O_{16}$ (?) | Pellétier |
| Narcotin | $C_{46} H_{25} N O_{14}$ | Blyth |
| Nicotin | $C_{10} H_7 N$ [1] | Ortigosa, Barral, Melsens |
| | $C_{20} H_{14} N_2$ [2] | Barral, Schloesing |

[1]) Aus dem Platinsalz bestimmt.

[2]) Durch Neutralisiren mit Schwefelsäure bestimmt; der Formel $C_{20} H_{14} N$ entsprechen 4 Vol. Dämpfe.

Digitized by Google

| | | |
|---|---|---|
| Papaverin . . . . . | $C_{40} H_{21} N O_8$ | G. Merk |
| Paramenispermin . . | isomer m. Menispermin | Pellétier u. Caventou |
| Pelosin . . . . . | $C_{36} H_{21} N O_6$ | Bödecker |
| Paramorphin vgl. Thebain. | | |
| Piperin . . . . . | $C_{34} H_{19} N O_6$ | Wertheim u. Gerhardt |
| | $C_{70} H_{36} N_2 O_{10}$ | Regnault |
| Pseudomorphin . . . | $C_{54} H_{18} N O_{14}$ (?) | Pellétier |
| Sabadillin . . . . . | $C_{20} H_{13} N O_5$ (?) | Couërbe |
| Sanguinarin vgl. Chelerythrin. | | |
| Solanin . . . . . | $C_{84} H_{73} N O_{28}$ (?) | Blanchet |
| Spartinin [1]) . . . . | $C_{15} H_{13} N$ | Stenhouse |
| Staphysain . . . . . | $C_{32} H_{33} N O_4$ | Couërbe |
| Strychnin . . . . . | $C_{42} H_{22} N_2 O_4$ | Regnault; Abel und Nicholson |
| Thebain . . . . . | $C_{25} H_{14} N O_3$ (?) | Kane |
| Theein vgl. Caffein. | | |
| Theobromin . . . . | $C_{14} H_8 N_4 O_4$ | Glasson |
| Tyrosin . . . . . | $C_{18} H_{11} N O_6$ | De la Rue |
| Veratrin . . . . . | $C_{34} H_{22} N O_6$ (?) | Couërbe |
| Xanthin vgl. Guanin. | | |

b. Weniger genau gekannte Basen, deren Existenz zum Theil noch problematisch ist.

| | |
|---|---|
| Agrostemmin . . . . | Schulze |
| Apirin . . . . . | Bizio |
| Bruxin . . . . . | Fauré |
| Capsicin . . . . . | Witting |
| Carapin . . . . . | Boullay |
| Castin . . . . . | Landerer |
| Chaerophyllin . . . | Polstorf |
| Chioccin . . . . . | Brandes |
| Cicutin . . . . . | Polex |
| Convolvulin . . . . | Marquart |
| Crotonin [2]) | |
| Cynapin . . . . . | Ficinus |
| Digitalin [3]) | |
| Eschscholtzin (a, b, c) . . | Walz |
| Esenbeckin [4]) . . . . | Buchner |
| Eupatorin . . . . . | Righini |
| Euphorbiin . . . . . | Buchner u. Herberger |
| Fumarin . . . . . | Peschier, Merk |
| Glaucin . . . . . | Probst |

[1]) Das Spartinin wurde erst neuerlich von Dr. Stenhouse in *Spartium Scoparium* aufgefunden (Privatmittheilung).

[2]) Nach Versuchen von Weppen (Annal. der Chemie u. Pharm. Bd. 70, S. 254) ist das von Brandes aus den Crotonsamen erhaltene vermeintliche Crotonin nichts anderes als eine Verbindung von Magnesia mit einer fetten Säure.

[3]) Wurde früher als organische Base aufgeführt, scheint aber nach den Untersuchungen von Homolle und von Kosmann eine Art Bitterstoff zu seyn, welcher keinen Stickstoff enthält.

[4]) Nach Winckler identisch mit dem Chinovabitter, mithin keine organische Base.

Digitized by Google

| | |
|---|---|
| Glaucopicrin . . . . | Probst |
| Gratiolin . . . . . | Walz |
| Jamaicin . . . . . | Hüttenschmidt |
| Oxyacanthin . . . . | Polex |
| Pereirin . . . . . | Gros, Penetti |
| Pitoyin . . . . . | Peretti |
| Pseudochinin . . . . | Mengarduque |
| Sipeerin . . . . . | Maclagan |
| Stramonin . . . . . | H. Trommsdorff |
| Surinamin . . . . . | Hüttenschmidt |
| Violin . . . . . | Boullay |

## B. Künstlich hervorgebrachte Basen.

| | | |
|---|---|---|
| Acetylharnstoff vgl. Methylaminharnstoff. | | |
| Aethamin vgl. Aethylamin. | | |
| Aethylamin . . . . | $C_4 H_7 N$ | Wurtz u. Hofmann |
| Aethylaminharnstoff . | $C_6 H_8 N_2 O_2$ | Wurtz |
| Aethylamylanilin . . | $C_{26} H_{21} N$ | Hofmann |
| Aethylanilin . . . . | $C_{16} H_{11} N$ | desgl. |
| Aethyliak vgl. Aethylamin. | | |
| Aethylobiplatosamin . | $C_8 H_{14} Pt N_2 O$ | Wurtz |
| Aethylochloranilin . . | $C_{16} H_{10} Cl N$ | Hofmann |
| Aethylonitranilin . . | $C_{16} H_{10} N_2 O_4$ | desgl. |
| Aethylotoluidin . . . | $C_{18} H_{13} N$ | Hodge, Samuelson |
| Alanin . . . . . | $C_6 H_7 N O_4$ | Strecker |
| Amarin . . . . . | $C_{42} H_{18} N_2$ | Laurent, Fownes |
| Ammelid . . . . . | $C_{12} H_9 N_9 O_6$ | Liebig |
| | $C_6 H_4 N_4 O_4$ | Gerhardt |
| Ammelin . . . . . | $C_6 H_5 N_5 O_2$ | Liebig |
| Ammolin . . . . . | (?) | Unverdorben |
| Amylamin . . . . . | $C_{10} H_{13} N$ | Wurtz, Gossleth u. Brazier, Hofmann |
| Amylaminharnstoff . | $C_{12} H_{14} N_2 O_2$ | Wurtz |
| Amylanilin . . . . . | $C_{22} H_{17} N$ | Hofmann |
| Amylharnstoff vergl. Amylaminharnstoff. | | |
| Amyliak vgl. Amylamin. | | |
| Amylobiäthylamin . . | $C_{18} H_{21} N$ | Hofmann |
| Amylotriäthylammoniumoxydhydrat . . | $C_{22} H_{26} N O_4 + H O$ | desgl. |
| Anilin . . . . . | $C_{12} H_7 N$ | Fritzsche, Zinin, Hofmann |
| Anilinharnstoff . . . | $C_{14} H_8 N_2 O_2$ | Chancel |
| Animin . . . . . | (?) | Unverdorben |
| Benzidam vgl. Anilin. | | |
| Benzidin . . . . . | $C_{12} H_6 N$ | Zinin |
| Benzolin vgl. Amarin. | | |
| Biäthylamin . . . . | $C_8 H_{11} N$ | Hofmann |
| Biäthylanilin . . . . | $C_{20} H_{15} N$ | desgl. |
| Biäthylochloranilin . . | $C_{20} (H_{14} Cl) N$ | desgl. |
| Biäthylotoluidin . . . | $C_{22} H_{17} N$ (?) | Samuelson |
| Biamylamin . . . . | $C_{20} H_{23} N$ | Hofmann |

Digitized by Google

| | | |
|---|---|---|
| Biamylanilin . . . . | $C_{32} H_{27} N$ | Hofmann |
| Bibromanilin . . . . | $C_{12} (H_5 Br_2) N$ | desgl. |
| Bibromomelanilin . . | $C_{26} (H_{11} Br_2) N_3$ | desgl. |
| Bichloranilin . . . . | $C_{12} (H_5 Cl_2) N$ | desgl. |
| Bichlorocinchonin . . | $C_{38} (H_{20} Cl_2) N_2 O_2$ | Laurent |
| Bichloromelanilin . . | $C_{26} (H_{11} Cl_2) N_3$ | Hofmann |
| Bicyanocodein . . . | $C_{40} H_{21} N_3 O_6$ | Anderson |
| Bicyanomelanilin . . | $C_{30} H_{13} N_3$ | Hofmann |
| Bijodomelanilin . . . | $C_{26} (H_{11} I_2) N_3$ | desgl. |
| Binitranisidin . . . . | $C_{14} H_7 N_3 O_{10}$ | Cahours |
| Binitromelanilin . . . | $C_{26} H_{11} N_5 O_8$ | Hofmann |
| Biplatinamin . . . . | $H_8 Pt N_2 O_4$ (?) | Gerhardt |
| Biplatosamin . . . . | $H_6 Pt N_2 O$ | Reiset |
| Bromanilin . . . . . | $C_{12} H_6 Br N$ | Hofmann |
| Bromobrucin . . . . | $C_{46} (H_{25} Br) N_2 O_6$ | Laurent |
| Bromocinchonin . . . | $C_{38} H_{20} Br N_2 O_2$ | desgl. |
| Bromocodein . . . . | $C_{36} H_{20} Br N O_6$ | Anderson |
| Butylamin vgl. Petinin. | | |
| Butyrothialdin . . . | $C_{24} H_{25} N O_4$ (?) | Guckelberger |
| Carbothialdin [1]) . . . | $C_5 H_5 N S_2$ | Liebig u. Redtenbacher |
| Chinolin vgl. Leucolin. | | |
| Chloranilin . . . . . | $C_{12} H_6 Cl N$ | Hofmann |
| Chlornicin . . . . . | $C_{10} (H_6 Cl) N$ | Saint Evre |
| Chlorocodein . . . . | $C_{36} (H_{20} Cl) N O_6$ | Anderson |
| Chlorostrychnin . . . | $C_{42} (H_{21} Cl) N_2 O_4$ | Laurent |
| Chrysoharmin vgl. Nitroharmalin. | | |
| Cotarnin . . . . . | $C_{26} H_{13} N O_6$ | Wöhler, Blyth, Gerhardt |
| Cumidin . . . . . | $C_{18} H_{13} N$ | Nicholson |
| Cyanaethin . . . . . | $C_{18} H_{15} N_3$ | Frankland u. Kolbe |
| Cyananilin . . . . . | $C_{14} H_7 N_2$ | Hofmann |
| Cyanocumidin . . . | $C_{20} H_{13} N_2$ | desgl. |
| Cyanotoluidin . . . | $C_{16} H_9 N_2$ (?) | desgl. |
| Diphenin . . . . . | $C_{12} H_6 N_2$ / $C_{24} H_{12} N_4$ | Laurent u. Gerhardt |
| Fabin [2]) . . . . . | $C_{10} H_6 N$ (?) | Stenhouse |
| Flavin . . . . . | $C_{13} H_6 N O$ / $C_{26} H_{12} N_2 O_2$ | Laurent u. Chancel |
| Fucusin . . . . . | $C_{30} H_{12} N_2 O_6$ | Stenhouse |
| Furfurin . . . . . | $C_{30} H_{12} N_2 O_6$ | Fownes |
| Glycocin, Glycocoll . | $C_4 H_5 N O_4$ | Horsford |
| Gros'sche Platinbase . | $Pt H_6 Cl N_2 O$ (?) | |
| Harmin . . . . . | $C_{27} H_{12} N_2 O_2$ | Fritzsche |
| | $C_{28} H_{12} N_2 O_2$ | Gerhardt |
| Harnstoff . . . . . | $C_2 H_4 N_2 O_2$ | Prout, Liebig u. Wöhler |
| Hydrocyanharmalin . | $C_{29} H_{15} N_3 O_2$ (?) | Fritzsche |
| Hydrocyannitroharmalin | $C_{29} H_{14} N_4 O_6$ (?) | Fritzsche |

[1]) Die basische Natur des Carbothialdin ist noch problematisch, jedenfalls sehr schwach. Sein Atomgewicht ist noch nicht ermittelt.

[2]) Mit diesem Namen soll hier vorläufig die von Stenhouse durch trokene Destillation der Bohnen erhaltene Base bezeichnet werden, für welche der Entdecker bis jetzt noch keinen Namen vorgeschlagen hat.

Digitized by Google

| | | |
|---|---|---|
| Jodanilin . . . . . | $C_{12}(H_6 I)N$ | Hofmann |
| Kakodyloxyd . . . . . | $C_4 H_6 As O$ | Bunsen |
| Kakoplatyl (in den Kakoplatyl-Verbind.) | $C_4 H_7 As Pt O_2$ | desgl. |
| Kreatinin | $C_8 H_7 N_3 O_2$ | Liebig |
| Krystallin, Kyanol | vgl. Anilin. | |
| Leucin . . . . . | $C_{12} H_{13} N O_4$ | Cahours, Gerhardt u. Laurent, Strecker |
| Leucoharmin vgl. Harmin. | | |
| Leucolin . . . . . | $C_{18} H_8 N$<br>$C_{18} H_7 N$ | Hofmann<br>Gerhardt |
| Lophin . . . . . | $C_{46} H_{17} N_2$ | Laurent |
| Melamin . . . . . | $C_6 H_6 N_6$ | Liebig |
| Melanilin . . . . . | $C_{26} H_{13} N_3$ | Hofmann |
| Mercuramin . . . . | $H_3 N, 4 Hg O, 2 H O$ | Millon |
| Metacetamin vgl. Propylamin. | | |
| Metacetylharnstoff vgl. Aethylaminharnstoff. | | |
| Methyläthylamylamin . | $C_{16} H_{19} N$ | Hofmann |
| Methyläthylamylophenylammoniumoxydhydrat | $C_{28} H_{24} N O + H O$ | desgl. |
| Methyläthylanilin . . | $C_{18} H_{13} N$ | desgl. |
| Methyläthylobiäthylammoniumoxydhydrat | $C_{20} H_{24} N O + H O$ | desgl. |
| Methylamin . . . . | $C_2 H_5 N$ | Wurtz, Hofmann |
| Methylaminharnstoff . | $C_4 H_6 N_2 O_2$ | Wurtz |
| Methylamylanilin . . | $C_{24} H_{19} N$ | Hofmann |
| Methylanilin . . . . | $C_{14} H_9 N$ | desgl. |
| Methyliak vgl Methylamin. | | |
| Methylobiplatosamin . | $C_4 H_{10} Pt N_2 O$ | Wurtz |
| Methylotriäthylammoniumoxydhydrat . . | $C_{14} H_{18} N O + H O$ | Hofmann |
| Metoluidin . . . . . | $C_{30} H_{17} N_3$ | Wilson |
| Naphtalidam vgl. Naphtalidin. | | |
| Naphtalidin . . . . | $C_{20} H_9 N$ | Zinin |
| Naphtidin . . . . . | $C_{10} H_5 N$<br>$C_{20} H_{10} N_2$ | Zinin |
| Narcogenin . . . . | $C_{36} H_{19} N O_{10}$ | Blyth |
| Nitranilin . . . . . | $C_{12} H_6 N_2 O_4$ | Muspratt u. Hofmann |
| Nitranisidin . . . . | $C_{14} H_8 N_2 O_6$ | Cahours |
| Nitrocodein . . . . | $C_{36} H_{20} N_2 O_{10}$ | Anderson |
| Nitrocumidin . . . . | $C_{18} H_{12} N_2 O_4$ | Cahours |
| Nitroharmalin . . . | $C_{27} H_{13} N_3 O_6$<br>$C_{28} H_{13} N_3 O_6$ | Fritzsche<br>Gerhardt |
| Nitromesidin . . . . | $C_{18} H_{12} N_2 O_4$ | Maule |
| Nitrophenamylidin . . | $C_{22} H_{16} N_2 O_6$ | Cahours |
| Nitrophenetidin . . . | $C_{16} H_{10} N_2 O_6$ | Cahours |

| | | |
|---|---|---|
| Nitrostrychnin . . . | $C_{42} H_{21} N_3 O_8$ | Abel u. Nicholson |
| Nitrotoluidin . . . . | $C_{14} H_8 N_2 O_4$ | Cahours |
| Nitrotyrosin . . . . | $C_{28} H_{10} N_2 O_{10}$ | Strecker |
| Odorin . . . . . | (?) | Unverdorben |
| Oenylamin vgl. Propylamin. | | |
| Olanin . . . . . | (?) | Unverdorben |
| Paranicin . . . . . | $C_{20} H_{13} N$ | Saint Evre |
| Pellutein . . . . . | $C_{42} H_{21} N O_7$ | Bödecker |
| Petinin . . . . . | $C_8 H_{11} N$ | Anderson, Gerhardt |
| Picolin . . . . . | $C_{12} H_7 N$ | Anderson |
| Platinamin . . . . . | $Pt H_5 N O_4$ | Gerhardt |
| Platosamin . . . . . | $Pt H_3 N O$ | Reiset |
| Propylamin . . . . | $C_6 H_9 N$ | Wertheim |
| Raewsky's erste Platinbase . . . . . | $Pt_2 H_{12} Cl N_4 O_5$ (?) | |
| Raewsky's zweite Platinbase . . . . . | $Pt_2 H_{12} Cl_2 N_4 O_4$ (?) | |
| Reiset's Basen vgl. Biplatosamin u. Platosamin. | | |
| Rhodallin vgl. Thiosinnstilamin. | | |
| Sarcosin . . . . . | $C_6 H_7 N O_4$ | Liebig |
| Selenaldin . . . . . | $C_{12} H_{13} N Se_4$ | Liebig u. Wöhler |
| Semanilin . . . . . | $C_6 H_4 N$ / $C_{12} H_8 N_2$ | Zinin |
| Seminaphtalidam vgl. Naphtidin. | | |
| Sinnamin . . . . . | $C_8 H_6 N_2$ | Will |
| Sinapolin . . . . . | $C_{14} H_{12} N_2 O_2$ | Will |
| Stibäthin [1] . . . . | $C_{12} H_{15} Sb$ | Löwig u. Schweitzer |
| Teträthylammoniumoxydhydrat . . . . | $C_{16} H_{20} N O + H O$ | Hofmann |
| Tetramethylammoniumoxydhydrat . . . . | $C_8 H_{12} N O + n H O$ | desgl. |
| Tetramylammoniumoxydhydrat . . . . . | $C_{40} H_{44} N O + n H O$ | desgl. |
| Thialdin . . . . . | $C_{12} H_{13} N S_4$ | Liebig u. Wöhler |
| Thiosinnamin . . . . | $C_8 H_8 N_2 S_2$ | Dumas u. Pelouze, Will |
| Toluidin . . . . . | $C_{14} H_9 N$ | Muspratt u. Hofmann |
| Triäthylamin . . . . | $C_{12} H_{15} N$ | Hofmann |
| Triäthylophenylammoniumoxydhydrat . . | $C_{24} H_{20} N O + n H O$ | desgl. |
| Triamylamin . . . . | $C_{30} H_{33} N$ | desgl. |
| Tribromocodein . . . | $C_{36} H_{18} Br_3 N O_6$ | Anderson |
| Trimethylophosphin . | $C_6 H_9 P$ | Paul Thénard |
| Tyrosin [2] . . . . . | $C_{18} H_{11} N O_6$ | De la Rue, Hinterberger |

[1]) Noch ungewiss, ob Base oder nicht.

[2]) Die basische Natur des Tyrosins ist kaum constatirt, allein da das Nitrosubstitutionsproduct desselben, das Nitrotyrosamin (s. oben), basische Eigenschaften zeigt, so haben wir auch das Tyrosin einstweilen in die Liste der Basen aufgenommen.

| | | |
|---|---|---|
| Valeramin vgl. Amylamin. | | |
| Xylidin . . . . . | $C_{16}H_{11}N$ | Cahours |

## II. Uebersicht der Bildungsweisen organischer Basen.

Ueber die Bildungsweise der in der Natur vorkommenden Basen ist bis jetzt nichts Sicheres bekannt. Es ist klar, dass das Ammoniak, die Stickstoffquelle sämmtlicher stickstoffhaltigen Pflanzenprincipien, auch bei der Bildung der Alkaloide, welche sämmtlich Stickstoff enthalten, eine wichtige Rolle spielt. Allein man weifs bis jetzt nicht, welche Verbindungen sich bei der Erzeugung der natürlichen Alkaloide mit dem Ammoniak vereinigen oder umsetzen.

Die im Folgenden zusammengestellten Bemerkungen beziehen sich daher ausschliefslich auf die künstlichen Basen.

### A. Entstehung organischer Basen aus dem Ammoniak.

#### a. Durch directe Verbindung des Ammoniaks mit organischen Verbindungen.

Hierher gehört die Bildung der verschiedenen Harnstoffe, welche sich durch die allgemeine Formel

$$H_3N + C_nH_{(n-1)}NO_2 = C_nH_{(n+2)}N_2O_2$$

veranschaulichen lässt.

Die bis jetzt bekannten Fälle sind folgende:

$$H_3N + \underbrace{C_2HNO_2}_{\text{Cyansäure}} = \underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff}} \qquad \text{(Wöhler.)}$$

$$H_3N + \underbrace{C_4H_3NO_2}_{\text{Cyans. Methyloxyd}} = \underbrace{C_4H_6N_2O_2}_{\text{Methylaminharnstoff}} \qquad \text{(Wurtz)}$$

$$H_3N + \underbrace{C_6H_5NO_2}_{\text{Cyans. Aethyloxyd}} = \underbrace{C_6H_8N_2O_2}_{\text{Aethylaminharnstoff}} \qquad \text{desgl.}$$

$$H_3N + \underbrace{C_{12}H_{11}NO_2}_{\text{Cyans. Amyloxyd}} = \underbrace{C_{12}H_{14}N_2O_2}_{\text{Amylaminharnstoff.}} \qquad \text{desgl.}$$

Es verdient bemerkt zu werden, dass die der Cyansäure oder den Cyansäureäthern analoge Anilocyansäure (s. d. Art. Anile, Suppl.) oder das cyansaure Phenyloxyd sich zwar auch direct mit Ammoniak verbindet, aber keinen Phenylaminharnstoff, Anilinharnstoff, sondern eine damit isomere neutrale Verbindung (Carbamid-Carbanilid) (s. Anilide, Suppl.) erzeugt. Der Anilinharnstoff ist aber auf anderem Wege erhalten worden.

Zu den durch directe Verbindung von organischen Körpern mit Ammoniak gebildeten Basen gehört ferner das Thiosinnamin, welches durch Zusammenbringen von Ammoniak mit Senföl erhalten wird.

$$H_3N + \underbrace{C_8H_5NS_2}_{\text{Senföl}} = \underbrace{C_8H_8N_2S_2}_{\text{Thiosinnamin}} \qquad \text{(Dumas u. Pelouze, Will.)}$$



Digitized by Google

b. Durch directe Substitution eines Wasserstoffäquivalentes im Ammoniak durch organische Radicale.

Die bisher beobachteten Fälle beziehen sich fast ausschliefslich auf die Alkoholbasen, welche sich durch die Einwirkung der Alkohol-Jodide und Bromide auf das Ammoniak erzeugen.

$$H_3N + C_nH_{(n+1)}I = C_nH_{(n+1)}H_2N, HI.$$

Diese Bildungsweise ist bereits in drei Alkoholfamilien realisirt worden.

$$\underbrace{H_3N}_{} + \underbrace{C_2H_3I}_{\text{Jodmethyl}} = \underbrace{C_2H_3, H_2N, HI}_{\text{Jodwasserstoffsaures Methylamin}} \quad \text{(Hofmann.)}$$

$$\underbrace{H_3N}_{} + \underbrace{C_4H_5I}_{\text{Jodäthyl}} = \underbrace{C_4H_5, H_2N, HI}_{\text{Jodwasserstoffsaures Aethylamin}} \quad \text{desgl.}$$

$$\underbrace{H_3N}_{} + \underbrace{C_{10}N_{11}I}_{\text{Jodamyl}} = \underbrace{C_{10}H_{11}, H_2N, HI}_{\text{Jodwasserstoffsaures Amylamin.}} \quad \text{desgl.}$$

Bis jetzt ist nur in einem Falle die Bildung einer organischen Base durch Einwirkung des Ammoniaks auf einen Alkohol selbst beobachtet worden. Phenylalkohol mit Ammoniak in zugeschlossenen Röhren einer hohen Temperatur ausgesetzt, geht langsam und unvollständig in Anilin über:

$$\underbrace{H_3N}_{} + \underbrace{C_{12}H_6O_2}_{\text{Phenylalkohol}} = \underbrace{C_{12}H_5, H_2N}_{\text{Anilin.}} + 2HO \quad \text{(Laurent, Hofmann.)}$$

Diesen Verbindungen, welche direct aus dem Ammoniak erhalten werden, schliefst sich eine sehr grofse Reihe ähnlicher Basen an, die sich dadurch bilden, dass sich die Substitution durch Radicale auf das zweite und selbst auf das dritte Wasserstoffäquivalent im Ammoniak erstreckt. Bezeichnet man die durch die Ersetzung von 1 Aeq. basischen Wasserstoffs gebildeten Alkoloide mit dem Namen Amidbasen, so lassen sich diese weiteren Reihen als Imidbasen und als Nitrilbasen darstellen.

Die Imidbasen entstehen aus den Amidbasen in derselben Reihe wie die letzteren aus dem Ammoniak. Sämmtliche bis jetzt bekannte Imidbasen sind mit Hülfe der Alkoholjodide und -Bromide dargestellt. So verwandelt sich Aethylamin und Amylamin durch die Behandlung mit Bromäthyl in Biäthylamin und Biamylamin:

$$\underbrace{C_4H_7N}_{\text{Aethylamin}} + \underbrace{C_4H_5Br}_{\text{Bromäthyl}} = \underbrace{C_8H_{11}N, HBr}_{\text{Bromwasserstoffsaures Biäthylamin}} \quad \text{(Hofmann.)}$$

$$\underbrace{C_{10}H_{13}N}_{\text{Amylamin}} + \underbrace{C_{10}H_{11}Br}_{\text{Bromamyl}} = \underbrace{C_{20}H_{23}N, HBr}_{\text{Bromwasserstoffsaures Biamylamin.}} \quad \text{desgl.}$$

Verschiedene andere Amidbasen, welche bisher nicht oder nur ausnahmsweise direct aus dem Ammoniak dargestellt worden sind, geben durch Behandlung mit Alkoholbromiden ebenfalls Imidbasen. Die bis

jetzt in dieser Richtung untersuchten Körper sind das Anilin nebst einigen seiner basischen Abkömmlinge und das Toluidin.

Aus ersterem sind bis jetzt folgende Imidbasen gewonnen worden: Methylanilin, Aethylanilin, Amylanilin, Aethylochloranilin und Aethylonitranilin (Hofmann). Das Toluidin hat Aethylotoluidin geliefert (Hodge, Samuelson).

Die Nitrilbasen entstehen durch die Einwirkung der Alkohol-Jodide und Bromide auf die Imidbasen:

$$\underbrace{C_8H_{11}N}_{\text{Biäthylamin}} + \underbrace{C_4H_5Br}_{\text{Bromäthyl}} = \underbrace{C_{12}H_{15}N, HI}_{\text{Bromwasserstoffs. Triäthylamin}} \quad \text{(Hofmann.)}$$

$$\underbrace{C_{20}H_{23}N}_{\text{Biamylamin}} + \underbrace{C_{10}H_{11}Br}_{\text{Bromamyl}} = \underbrace{C_{30}H_{33}N, HI}_{\text{Bromwasserstoffs. Triamylamin.}} \quad \text{desgl.}$$

Weitere Beispiele von Nitrilbasen sind das Biäthylamylamin, das Methyläthylamylamin, das Methyläthylanilin, das Biäthylanilin, das Biamylanilin, das Aethylamylanilin, das Biäthylochloranilin (Hofmann) und das Biäthylotoluidin (Samuelson).

In innigster Beziehung mit den aus dem Ammoniak durch Substitution des Wasserstoffs hergeleiteten Alkaloiden, welche, wie man sieht, sämmtlich sauerstofffrei sind, steht eine Reihe sehr merkwürdiger sauerstoffhaltiger Basen, welche sich durch die Einwirkung der Alkoholjodide auf die Nitrilbasen bilden.

Erwärmt man gelinde Triäthylamin mit Jodäthyl, Jodmethyl oder Jodamyl, so vereinigen sich beide Körper zu prachtvollen krystallinischen Jodverbindungen:

$$\underbrace{C_{12}H_{15}N}_{\text{Triäthylamin}} + \underbrace{C_4N_5I}_{\text{Jodäthyl}} = \underbrace{C_{16}H_{20}NI}_{\text{Teträthylammoniumjodid}} \quad \text{(Hofmann.)}$$

$$\underbrace{C_{12}H_{15}N}_{\text{Triäthylamin}} + \underbrace{C_2H_3I}_{\text{Jodmethyl}} = \underbrace{C_{14}H_{18}NI}_{\text{Methylotriäthylammoniumjodid}} \quad \text{desgl.}$$

$$\underbrace{C_{12}H_{15}N}_{\text{Triäthylamin}} + \underbrace{C_{10}H_{11}I}_{\text{Jodamyl}} = \underbrace{C_{22}H_{26}NI}_{\text{Amylotriäthylammoniumjodid.}} \quad \text{desgl.}$$

Aus diesen Jodverbindungen, die sich als Jodammonium betrachten lassen, in welchem sämmtliche 4 Wasserstoffäquivalente durch 4 analoge Atomencomplexe vertreten sind, lässt sich das Jod mittelst Silberoxyd eliminiren und durch Sauerstoff vertreten. Es entstehen alsdann äufserst kaustische, in Wasser lösliche, nicht flüchtige Alkaloide, die sich hinsichtlich vieler ihrer Eigenschaften den fixen Alkalien anschliefsen, und welche durch folgende Formeln ausgedrückt sind:

$$C_{16}H_{20}NO.HO = 4\,C_4H_5, NO.HO$$

$$C_{14}H_{18}NO.HO = 3\,C_4H_5, C_2H_3, NO.HO$$

$$C_{22}H_{26}NO.HO = 3\,C_4H_5, C_{10}H_{11}, NO.HO$$

Aufser den angeführten ist noch ein Tetramethylammoniumoxyd, ein Tetramylammoniumoxyd, ein Methylobiäthylamylammoniumoxyd, ein Triäthylophenylammoniumoxyd und endlich ein Methyläthylamylophenylammoniumoxyd bekannt. Diese Substanzen sind bis jetzt nicht in wasserfreiem Zustande erhalten worden.

Aus dem Ammoniak entsteht endlich eine Reihe von platin- und quecksilberhaltigen Basen, welche indessen eine Gruppe von so besonderer Art bilden, dass ihre Entstehungsweise weiter unten im Einzelnen betrachtet werden soll.

c. Bildung von Basen unter indirecter Mitwirkung des Ammoniaks.

Die hier anzuführenden Fälle gehören sicherlich zu den merkwürdigsten, in welchen die Bildung organischer Basen wahrgenommen worden ist.

Die mit dem Namen Furfurol bezeichnete Verbindung, welche man durch Destillation von Kleie mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd erhält, verbindet sich, wie Fownes beobachtet hat, mit Ammoniak zu einem krystallinischen Körper, Furfuramid, welcher vollkommen indifferent ist:

$$\underbrace{3\,C_{10}H_4O_4}_{\text{Furfurol}} + 2\,H_3N = \underbrace{C_{30}H_{12}N_2O_6 + 6\,HO}_{\text{Furfuramid.}}$$

Dieses Amid geht durch Behandlung mit Kalilauge ohne seine Zusammensetzung zu verändern, in eine sehr kräftige Base, das Furfurin, über, welches ebenfalls von Fownes entdeckt worden ist.

Das Furfurin ist vielleicht die merkwürdigste unter den künstlichen Basen. Es ist eine der wenigen sauerstoffhaltigen, welche bis jetzt dargestellt worden sind, und schliefst sich in seinem Verhalten den natürlichen Alkaloiden mehr an als eine der übrigen.

Der Entstehung des Furfurins analog ist die Bildung des von Stenhouse entdeckten Fucusins, welches überdies mit Furfurin isomer ist. Hierher gehört ferner die Bildung des Amarins (Benzolins) aus dem Bittermandelöl:

$$\underbrace{3\,C_{12}H_6O_2 + 2\,H_3N}_{\text{Bittermandelöl}} = \underbrace{C_{42}H_{12}N_2 + 6\,HO}_{\text{Hydrobenzamid.}}$$

Das Hydrobenzamid geht bei Behandlung mit Kali in das isomere Amarin über[1]). (Fownes.)

Endlich müssen hier noch einige sehr interessante schwefel- und selenhaltige Basen erwähnt werden, welche aus dem Aldehydammoniak dargestellt worden sind. Es sind diese das Thialdin und das Selenaldin, welche durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs und Selenwasserstoffs auf das Aldehydammoniak entstehen:

$$\underbrace{3\,C_4H_7NO_2}_{\text{Aldehydammoniak}} + 6\,HS = \underbrace{C_{12}H_{13}NS_4}_{\text{Thialdin}} + 2\,H_4NS$$ (Liebig u. Wöhler.)

---

[1]) Nach Laurent bildet sich das Amarin auch durch directe Einwirkung des Ammoniaks auf Bittermandelöl. Die Darstellung auf diese Weise gelingt aber nicht so sicher als nach der von Fownes angegebenen Methode.

und das Carbothialdin, welches sich durch Behandlung von Aldehydammoniak mit Schwefelkohlenstoff bildet:

$$\underbrace{C_4 H_7 N O_2}_{\text{Aldehydammoniak}} + C S_2 = \underbrace{C_5 H_3 N S_2}_{\text{Carbothialdin}} + 2 H O \quad \text{(Liebig u. Redtenbacher.)}$$

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs und Schwefelkohlenstoffs auf Aldehyde im Allgemeinen verspricht eine reiche Ernte von Basen zu liefern. Bereits hat Guckelberger gefunden, dass die Ammoniakverbindung des Butyral, $C_8 H_8 O_2$, welches durch Destillation von Casein mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd erhalten wird [1]), mit Schwefelwasserstoff eine dem Thialdin analoge Base bildet, welche wahrscheinlich $C_{24} H_{25} N S_4$ enthält.

Auch das Melamin, Ammelin und Ammelid könnten noch hier angeführt werden. Bei der Bildung dieser Verbindungen ist das Ammoniak in so fern mitwirkend, als das Melamin, aus welchem diese Körper direct entstehen, aus dem Schwefelcyanammonium dargestellt wird. Die Bildung dieser Verbindungen ist weiter unten ausführlicher besprochen.

### B. Entstehung organischer Basen durch Reduction von Nitroverbindungen.

Aus einer grofsen Anzahl von organischen Verbindungen lässt sich durch Einwirkung starker Salpetersäure ein Theil des Wasserstoffs eliminiren, welcher alsdann durch eine äquivalente Menge von Untersalpetersäure $N O_4$ vertreten wird. Die auf diesem Wege entstandenen sogenannten Nitroverbindungen erleiden unter dem Einflusse von Reductionsmitteln, besonders Schwefelwasserstoff [2]) eine merkwürdige, zuerst von Zinin in Kasan beobachtete Umbildung, welche darin besteht, dass $N H_2$ an die Stelle von $N O_4$ tritt. Diese successiven Veränderungen lassen sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_m H_n O_p + H O . N O_5 = C_m H_{(n-1)} N O_4 O_p + 2 H O$$

$$C_m H_{(n-1)} N O_4 O_p + 6 H S = C_m H_{(n-1)} N H_2 O_p + 6 S + 4 H O.$$

Die Natur der Verbindungen $C_m H_{(n-1)} N H_2 O_p$ hängt wesentlich von dem chemischen Charakter des Körpers $C_m H_n O_p$ ab. Nach den bis jetzt vorliegenden Thatsachen sind dieselben Säuren, wenn die Mutterbindungen Säuren sind, dagegen Basen, wenn letztere neutrale Körper sind.

Ist $p = O$, die Mutterbindung also ein Kohlenwasserstoff, so entsteht jedesmal eine Amidbase:

---

[1]) Chancel hat bekanntlich ein Butyral durch Destillation des buttersauren Kalkes erhalten, welches dieselbe Zusammensetzung hat, sich aber nicht mit Ammoniak verbindet.

[2]) Auch Wasserstoff im Entstehungsmoment reducirt die Nitroverbindungen zu Basen. Nitrobenzol verwandelt sich auf diese Weise leicht in Anilin (Hofmann).

Dieselbe Base bildet sich bei der Einwirkung einer alkalischen Lösung von Kali auf Nitrobenzol, neben mehreren anderen Körpern, besonders Azobenzol. Dieser Process ist noch nicht hinlänglich studirt, allein eine Phase desselben, die Bildung des Anilin und Azobenzols scheint aus einer Desoxydation des Nitrobenzols durch den Alkohol zu bestehen, welcher sich in Oxalsäure verwandelt.

$$2 (C_{12} H_5 , N O_4) + C_4 H_6 O_2 + 2 K O = C_{12} H_7 N + C_{12} H_5 N + 2 (K O . C_2 O_3) + 4 H O \text{ (Muspratt u. Hofmann).}$$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{12}H_6$ | $C_{12}(H_5, NO_4)$ | $C_{12}H_5, NH_2$ | (Zinin.) |
| Benzol | Nitrobenzol | Anilin | |
| $C_{14}H_8$ | $C_{14}(H_7, NO_4)$ | $C_{12}H_7, NH_2$ | (Muspratt u. Hofmann.) |
| Toluol | Nitrotoluol | Toluidin | |
| $C_{16}H_{10}$ | $C_{16}(H_9, NO_4)$ | $C_{16}H_9, NH_2$ | (Cahours.) |
| Xylol | Nitroxylol | Xylidin | |
| $C_{18}H_{12}$ | $C_{18}(H_{11}, NO_4)$ | $C_{18}H_{11}, NH_2$ | (Nicholson.) |
| Cumol | Nitrocumol | Cumidin | |
| $C_{20}H_8$ | $C_{20}(H_7, NO_4)$ | $C_{20}H_7, NH_2$ | (Zinin.) |
| Naphtalin | Nitronaphtalin | Naphtalidin | |
| $C_{20}H_{14}$ | $C_{20}(H_{13}, NO_4)$ | $C_{26}H_{13}, NH_2$ | (Saint Evre.) |
| Paranicen | Nitroparanicen | Paranicin | |

In ähnlicher Weise sind Basen erhalten worden aus den neutralen Nitrokörpern

a. sauerstoffhaltiger Verbindungen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{13}H_5O$ | $C_{13}(H_4, NO_4)O$ | $C_{13}(H_4, H_2N)O$ | (Laurent u. Chancel.) |
| Benzon, Benzophenon | Nitrobenzon | Flavin | |
| $C_{14}H_8O_2$ | $C_{14}(H_7, NO_4)O_2$ | $C_{14}(H_7, H_2N)O_2$ | (Cahours.) |
| Anisol | Nitroanisol | Anisidin; | |

b. stickstoffhaltiger Körper:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{12}H_5N$ | $C_{12}(H_4, NO_4)N$ | $C_{12}(H_4, H_2N)N$ | (Gerhardt u. Laurent.) |
| Azobenzol | Nitroazobenzol | Diphenin; | |

c. von Substanzen, welche zugleich Stickstoff enthalten:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{14}H_7NO_2$ | $C_{14}(H_6, NO_4)NO_2$ | $C_{14}(H_6, H_2N)NO_2$ | (Chancel.) |
| Benzamid | Nitrobenzamid | Carbanilamid Anilinharnstoff. | |

Wenn in einer Verbindung mehr als 1 Aeq. Wasserstoff durch Untersalpetersäure vertreten ist, so erleidet sie durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs nichts desto weniger in der Regel genau dieselbe Veränderung, welche bei den einfachen Nitroverbindungen beobachtet werden, d. h. es entstehen Basen, in welchen ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch Untersalpetersäure vertreten sind. Bereits ist folgende Reihe solcher Nitrobasen dargestellt worden:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{16}H_6$ | $C_{12}H_4(NO_4)_2$ | $C_{12}H_4(NO_4)H_2N$ | (Muspratt u. Hofmann.) |
| Benzol | Binitrobenzol | Nitranilin | |
| $C_{14}H_8$ | $C_{14}H_6(NO_4)_2$ | $C_{14}H_4(NO_4)H_2N$ | (Cahours.) |
| Toluol | Binitrotoluol | Nitrotoluidin | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{14}H_{12}$ | $C_{18}H_{10}(NO_4)_2$ | $C_{18}H_{10}(NO_4)H_2N$ | (Cahours.) |
| Cumol | Binitrocumol | Nitrocumidin | |
| $C_{18}H_{12}$ | $C_{18}H_{10}(NO_4)_2$ | $C_{18}H_{10}(NO_4)H_2N$ | (Maule.) |
| Mesitilol | Binitromesitilol | Nitromesidin | |
| $C_{14}H_8O_2$ | $C_{14}H_6(NO_4)_2O_2$ | $C_{14}H_6(NO_4)H_2NO_2$ | (Cahours.) |
| Anisol | Binitranisol | Nitranisidin | |
| | $C_{14}H_5(NO_4)_3O_2$ | $C_{14}H_6(NO_4)_2H_2NO_2$ | desgl. |
| | Trinitranisol | Binitranisidin | |
| $C_{16}H_{10}O_2$ | $C_{16}H_8(NO_4)_2O_2$ | $C_{16}H_8(NO_4)H_2NO_2$ | desgl. |
| Phenetol | Binitrophenetol | Nitrophenetidin | |
| $C_{22}H_{18}O_2$ | $C_{22}H_{16}(NO_4)_2O_2$ | $C_{22}H_{16}(NO_4)H_2NO_2$ | desgl. |
| Phenamylol | Binitrophenamylol | Nitrophenamylidin. | |

Das zweite und dritte Aeq. Untersalpetersäure verhält sich demnach in diesen Fällen genau wie Wasserstoff oder wie irgend ein anderer Körper, welcher fähig ist, den Wasserstoff zu ersetzen. In der That liefern chlorhaltige Nitroverbindungen in analoger Weise chlorhaltige Basen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{10}H_5Cl$ | $C_{10}(H_4Cl)NO_4$ | $C_{10}(H_4Cl)H_2N$ | (Saint-Evre.) |
| Chlornicen | Nitrochlornicen | Chlornicin. | |

Nur selten erstreckt sich die Reduction auch auf das zweite Aequivalent Untersalpetersäure. Bis jetzt sind erst zwei solcher Fälle beobachtet worden. Das Binitrobenzol geht zuerst in Nitranilin und dann bei fortgesetzter Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Semanilin über. Das Binitronaphtalin liefert sofort Seminaphtalidin (Naphtidin); das dem Nitranilin entsprechende Nitronaphtalidin ist bis jetzt nicht bekannt:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{12}H_6$ | $C_{12}H_4(NO_4)_2$ | $C_{12}H_4(NO_4)H_2N$ | $C_{12}H_4(H_2N)_2$ | (Zinin.) |
| Benzol | Binitrobenzol | Nitranilin | Semanilin | |
| $C_{20}H_8$ | $C_{20}H_6(NO_4)_2$ | (?) | $C_{20}H_6(H_2N)_2$ | desgl. |
| Naphtalin | Binitronaphtalin | | Seminaphtalidin Naphtidin. | |

Zinin, der Entdecker des Semanilins und Seminaphtalidins hat die Zusammensetzung dieser Körper durch die Formeln $\frac{C_{12}H_8N_2}{2} = C_6H_4N$ und $\frac{C_{20}H_{10}N_2}{2} = C_{10}H_5N$ dargestellt und seine Ansicht überdies durch die Wahl der Namen angedeutet. Es ist aber noch zweifelhaft, ob dieselbe beibehalten werden kann.

Gelegentlich der durch Reduction entstehenden Basen muss auch noch das Benzidin aufgeführt werden, obwohl sich dasselbe nicht aus einem eigentlichen Nitrokörper bildet. Das Benzidin entsteht nämlich aus dem Azobenzol einfach durch Assimilation von Wasserstoff. Die Genealogie dieser Base veranschaulicht sich durch folgende Formeln:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{12}H_6$ | $C_{12}(H_5NO_4)$ | $C_{12}H_5N$ | $C_{12}H_6N$ | (Zinin.) |
| Benzol | Nitrobenzol | Azobenzol | Benzidin. | |

Die Mehrzahl der künstlichen organischen Basen ist mit Hülfe der beiden angeführten Methoden — Einwirkung organischer Substanzen auf Ammoniak und Ammoniakverbindungen oder Reduction von Nitroverbindungen — dargestellt worden. Es entstehen zwar noch unter sehr vielen anderen Umständen basische Verbindungen, aber die Bildungsprocesse sind nicht derselben allgemeinen Anwendung fähig. Alle diese Körper entstehen entweder durch die Einwirkung verschiedener Agentien, oder der Wärme allein auf stickstoffhaltige Körper. In sehr vielen Fällen sind diese stickstoffhaltigen Körper selbst Alkaloide. Bei weitem die Mehrzahl der hierher gehörigen Basen sind flüchtig; die durch die Einwirkung der Wärme allein gebildeten sämmtlich.

Im Folgenden sind die einzelnen bis jetzt bekannt gewordenen Fälle aufgeführt; sie sind, mehr der leichteren Uebersicht halber, als aus irgend einem anderen Grunde, in zwei Gruppen geordnet, je nachdem die betreffenden Alkaloide nichtbasischen oder basischen Verbindungen ihre Entstehung verdanken.

### C. Basen, welche durch die Einwirkung verschiedener Agentien und der Wärme auf stickstoffhaltige Verbindungen entstehen.

#### a. Aus nicht basischen Verbindungen.

Hierher gehört vor allem das Glycocin (Glycocoll) nebst seinen Homologen, dem Alanin, Sarcosin und Leucin, welche auf sehr verschiedenen Wegen erhalten worden sind, ferner das Kreatin, das Tyrosin, das Cyanäthin und das Sinapolin.

Das Glycocin bildet sich neben anderen Producten (Leucin) durch die Einwirkung von Schwefelsäure oder von Alkalien auf Leim (Braconnot). Der Vorgang lässt sich für den Augenblick noch nicht in Formeln verfolgen.

Es entsteht ferner durch die Spaltung der Hippursäure und der Cholsäure unter dem Einflusse von Säuren:

$$\underbrace{C_{18}H_9NO_6}_{\text{Hippursäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycocin}} \quad \text{(Dessaignes.)}$$

$$\underbrace{C_{52}H_{43}NO_{12}}_{\text{Cholsäure}} + HO = \underbrace{C_{48}H_{39}O_9}_{\text{Choloidinsäure.}} + \underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycocin}} \quad \text{(Strecker.)}$$

Das Alanin verdankt seine Entstehung einem höchst merkwürdigen Processe, der für die Bildung organischer Basen überhaupt von grofser Wichtigkeit zu werden verspricht. Es entsteht nämlich beim Zusammentreffen von Aldehyd mit Blausäure:

$$\underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}} + \underbrace{HC_2N}_{\text{Blausäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_6H_7NO_4}_{\text{Alanin.}} \quad \text{(Strecker.)}$$

Das mit dem Alanin isomere Sarcosin ist ein Zersetzungsproduct des Kreatins mittelst Basen. Seine Bildung aus letzterem erfolgt einfach durch Austreten eines Aequivalents Harnstoff.

$$\underbrace{C_8H_{11}N_3O_6}_{\text{Kreatin}} - \underbrace{C_2H_4NO_2}_{\text{Harnstoff}} = \underbrace{C_6H_7NO_4}_{\text{Sarcosin.}} \quad \text{(Liebig.)}$$

Das Leucin ist bis jetzt nur in Processen erhalten worden, welche

sich noch nicht in Gleichungen darstellen lassen: neben andern Körpern (Glycocin) durch Einwirkung der Schwefelsäure oder von Alkalien auf Leim (Braconnot), so wie der letzteren auf Horn und ferner in dem Fäulnissprocesse des Käses (Mulder). Es ist aber wahrscheinlich, dass es sich dem Alanin analog, durch Einwirkung von Blausäure auf den Aldehyd der Valeriansäure erhalten lässt.

$$\underbrace{C_{10}H_{10}O_2}_{\text{Valeral}} + \underbrace{HC_2N}_{\text{Blausäure}} + 2HO = \underbrace{C_{12}H_{13}NO_4}_{\text{Leucin.}} \quad (?)$$

Die Entstehung des Tyrosins ist gleichfalls bis jetzt durch Formeln nicht ausdrückbar. Nach De la Rue existirt dieser Körper, dessen basische Eigenschaften jedoch noch zweifelhaft sind, fertig gebildet in der Cochenille. Künstlich wird er erhalten durch die Einwirkung des Kalihydrats auf Casein (Liebig) oder auf Horn (Hinterberger).

Das Kreatinin ist fertig gebildet im Harn enthalten, es entsteht ferner aus dem Kreatin durch Austreten von Wasser:

$$\underbrace{C_8H_{11}N_3O_6}_{\text{Kreatin}} - 4HO = \underbrace{C_8H_7N_3O_2}_{\text{Kreatinin.}} \quad (\text{Liebig.})$$

Das Cyanäthin und das Sinapolin bilden sich in sehr einfachen aber deshalb nicht minder interessanten Processen, ersteres durch Polymerisation des Cyanäthyls:

$$\underbrace{3\,C_6H_5N}_{\text{Cyanäthyl}} = \underbrace{C_{18}H_{15}N_3}_{\text{Cyanäthin}} \quad (\text{Kolbe u. Frankland.})$$

letzteres durch Entschwefelung des Senföls mittelst Bleioxyd oder Baryt:

$$\underbrace{2\,C_8H_5NS_2}_{\text{Senföl}} + 2HO + 6PbO = \underbrace{C_{14}H_{12}N_2O_2}_{\text{Sinapolin}} + 4PbS + 2(PbO.CO_2). \quad (\text{Varrentrapp u. Will.})$$

Die folgenden, ebenfalls hierher gehörigen Basen bilden sich sämmtlich unter Mitwirkung der Alkalien (oder alkalischen Erden) aus neutralen stickstoffhaltigen Verbindungen bei höherer Temperatur.

Indigo oder Isatin, mit Kalihydrat destillirt, liefert Anilin:

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigo}} + 4(KO.HO) + 2HO = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + 4(KO.CO_2) + 4H \quad (\text{Fritzsche.})$$

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin}} + 4(KO.HO) = \underbrace{C_{12}H_7O}_{\text{Anilin.}} + 4(KO.CO_2) + 2H \quad (\text{Hofmann.})$$

Unterwirft man statt des Isatins Chlorisatin, Bichlorisatin, Bromisatin oder Bibromisatin mit Kalihydrat der Destillation, so erhält man eine Reihe chlorirter und bromirter Basen, welche in so fern von Interesse sind, als sie die ersten Verbindungen dieser Art waren. Auf diese Weise sind

Chloranilin . . . . $C_{12}(H_6Cl)N$
Bichloranilin . . . $C_{12}(H_5Cl_2)N$
Bromanilin . . . . $C_{12}(H_6Br)N$
Bibromanilin . . . $C_{12}(H_5Br_2)N$

(Hofmann.)

erhalten worden.

$$\underbrace{C_{16}(H_4Cl)NO_4}_{\text{Chlorisatin}} + 4(KO.HO) = \underbrace{C_{12}(H_6Cl)N}_{\text{Chloranilin.}} + 4(KO.CO_2) + 2H$$

In allen diesen Fällen wirkt das Kali als Oxydationsmittel, indem sich sein Hydratwasser zerlegt, der Wasserstoff wird theilweise als solcher frei, theilweise assimilirt, und der Sauerstoff wirft sich auf einen Theil des Kohlenstoffs, der als Kohlensäure mit dem Kali zurückbleibt.

Bisweilen wird übrigens auch ein Theil des Kohlenstoffs auf Kosten der Substanz selbst oxydirt. Leitet man den Dampf von Nitrotoluol über glühenden Baryt, so bleibt kohlensaurer Baryt zurück, während Anilin entweicht:

$$\underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Nitrotoluol}} + 2BaO = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + 2(BaO.CO_2)$$

Bei der trockenen Destillation des Schwefelcyanammoniums erhielt Liebig einen amorphen Körper, das Melam, dessen Analyse zu der Formel $C_{12}H_9N$ führte. Diese Substanz liefert unter dem Einflusse der Alkalien drei höchst merkwürdige Basen, welche ebenfalls von Liebig entdeckt worden sind: das Melamin, das Ammelin und das Ammelid. Es sind dies die drei ersten künstlichen Alkaloide, welche aus der Hand des Chemikers hervorgingen.

Für die Bildung dieser Körper hat Liebig folgende Gleichungen gegeben:

$$\underbrace{C_{12}H_9N_{11}}_{\text{Melam}} + 2HO = \underbrace{C_6H_6N_6}_{\text{Melamin}} + \underbrace{C_6H_5N_5O_2}_{\text{Ammelin}}$$

$$\underbrace{C_{12}H_9N_{11}}_{\text{Melam}} + 6HO = \underbrace{C_{12}H_9N_9O_4}_{\text{Ammelid.}} + 2H_3N$$

Für das Ammelid hat Gerhardt vor einiger Zeit eine andere Formel, nämlich $C_6H_4N_4O_4$, vorgeschlagen. Nimmt man diese Probabilitätsformel, welche bis jetzt nicht experimental gestützt ist, für das Ammelid an, so bildet sich dieser Körper nach folgender Gleichung.

$$\underbrace{C_{12}H_9N_{11}}_{\text{Melam}} + 8HO = \underbrace{2C_6H_4N_4O_4}_{\text{Ammelid.}} + 2H_3N$$

Auch in der Bildung der drei Melambasen wirkt das Kali durch sein Hydratwasser. In diesem Falle aber werden entweder beide Elemente in den neu gebildeten Substanzen verwendet, oder der Wasserstoff wird in Verbindung mit Stickstoff als Ammoniak frei.

Es folgen nunmehr noch einige Fälle, in welchen Basen ohne Beihülfe von Agentien durch die Einwirkung hoher Temperaturen allein auf nichtbasische stickstoffhaltige Körper erhalten worden sind.

Die trockene Destillation des Indigo liefert neben vielen anderen Producten Anilin (Unverdorben).

Das Steinkohlentheeröl enthält mehrere flüchtige Basen: Anilin, Leucolin (Runge u. Hofmann), und Picolin (Anderson). Das Dippel'sche Oel, das Product der trockenen Destillation thierischer Materien enthält eine Reihe von Unverdorben entdeckter, noch nicht genau untersuchter Basen, nämlich Animin, Ammolin, Odorin und Olanin, ferner Anilin, Methylamin, Propylamin und Petinin (Anderson).

Digitized by Google

Das Hydrobenzamid, welches durch Behandlung mit Kali in das isomere basische Amarin übergeführt wird, liefert bei der trockenen Destillation die von Laurent entdeckte Base Lophin. Die letztgenannten Processe sind meistens sehr complicirter Natur, in den meisten Fällen entstehen nebenbei noch viele andere Producte. Keiner dieser Processe lässt sich bis jetzt durch einfache Formeln darstellen.

Die Destillationsproducte der Steinkohlen und selbst der thierischen Materien enthalten eine verhältnissmäfsig geringe Quantität organischer Basen, offenbar weil die stickstoffhaltigen Bestandtheile, aus denen sie entstanden, verhältnitsmäfsig nur in geringer Menge vorhanden waren und überdies ein Theil des Stickstoffs bei der Destillation als Ammoniak austrat. Es ist nämlich anzunehmen, dass in diesen beiden Destillationsprocessen die Basen aus dem vegetabilischen oder thierischen sogenannten Proteinsubstanzen entstehen. Von dieser Ansicht geleitet, hat Stenhouse[1]) neuerdings eine Anzahl stickstoffreicher Pflanzentheile der trockenen Destillation unterworfen und das Destillat auf seinen Gehalt an organischen Basen untersucht.

Auf diese Weise erhielt er durch Destillation der Bohnen eine sauerstofffreie Base, für welche wir den Namen Fabin vorgeschlagen, und welche nach der Formel $C_{10}H_6N$ (vielleicht richtiger $C_{10}H_7N$, isomer mit Nicotin) zusammengesetzt ist. Auch die Destillation von Weizen, Torf und der ganzen Pflanze von *Pteris Aquilina* hat Stenhouse Basen geliefert, von denen jedoch bis jetzt noch keine näher untersucht worden ist[2]).

b. Aus basischen Verbindungen.

Diese Abtheilung ist aufserordentlich zahlreich, indem eine grofse Menge von Basen hierher gehört, welche durch einfache Substitutionsprocesse aus anderen Basen entstehen. Die hier anzuführenden Alkaloide verdanken ihre Entstehung ebenfalls den mannigfaltigsten Processen. Das Cotarnin und Narcogenin bilden sich sehr verschieden von dem Harmin und Pellutein oder dem Sinamin. Dagegen hat die Erzeugung einer ziemlichen Menge von flüchtigen Basen durch Einwirkung des Kalihydrats auf andere Basen, natürliche und künstliche, etwas Gemeinsames, eben so die Bildung der Alkaloide, welche durch Einwirkung von Cyan, Cyanchlorid und Cyanwasserstoffsäure entstehen.

Das Cotarnin und das Narcogenin sind beide Oxydationsproducte des Narcotins. Beide Basen bilden sich gleichzeitig mit einer stickstofffreien Säure, der Opiansäure. Das Cotarnin ist gleichzeitig von Wöhler und Blyth, das Narcogenin von Letzterem entdeckt worden. Wöhler bediente sich als Oxydationsmittel einer Mischung von Manganhyperoxyd und Schwefelsäure, Blyth wandte Platinchlorid an, dessen häufigerer Gebrauch interessante Resultate zu liefern verspricht:

---

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 70. S. 198.

[2]) Gelegentlich seiner Arbeit über die Destillation der Bohnen hat Stenhouse noch einige vorläufige Versuche mitgetheilt, aus welchen hervorzugehen scheint, dass in fast allen Processen, in welchen Stickstoff aus organischen Verbindungen als Ammoniak austritt, eine gewisse Menge desselben die Form organischer Basen annimmt. Er überzeugte sich, dass stickstoffhaltige, vegetabilische oder animalische Substanzen (wie Bohnen, Lycopodium, Fleisch, Ochsenleber) durch Kochen mit ätzenden Alkalien oder verdünnter Schwefelsäure organische Basen liefern. Selbst in der Fäulniss des Fleisches tritt ein Theil — obwohl nur ein geringer — des Stickstoffs in der Form von organischen Basen aus. Keine dieser Basen ist bis jetzt genauer untersucht worden.

$$\underbrace{C_{46}H_{25}NO_4}_{\text{Narcotin}} + 4\,O = \underbrace{C_{26}H_{13}NO_6}_{\text{Cotarnin}} + \underbrace{C_{20}H_{10}O_{10}}_{\text{Opiansäure}} + 2\,HO$$

(Wöhler, Blyth, Gerhardt u. Laurent.)

$$\underbrace{2\,C_{46}H_{25}NO_{14}}_{\text{Narcotin}} + 4\,O = \underbrace{2\,C_{36}H_{19}NO_{10}}_{\text{Narcogenin}} + \underbrace{C_{20}H_{10}O_{10}}_{\text{Opiansäure.}} + 2\,HO$$

(Blyth.)

Das Harmin existirt, nach Fritzsche, fertig gebildet neben dem Harmalin in dem Samen von *Peganum Harmala*, kann aber auch künstlich aus dem Harmalin dargestellt werden. Es wird durch Erhitzen des chromsauren Harmalins, so wie durch Erwärmung des salpetersauren Harmalins mit einer Mischung von Alkohol und Chlorwasserstoffsäure erhalten. In beiden Fällen verdankt es seine Entstehung einem einfachen Oxydationsprocesse, in Folge dessen Wasser austritt:

$$\underbrace{C_{27}H_{14}N_2O_2}_{\text{Harmalin}}\,^{1}) + 2\,O = \underbrace{C_{27}H_{12}N_2O_2}_{\text{Harmin.}} + 2\,HO \quad \text{(Fritzsche.)}$$

Das Pellutein ist eine von Bödecker aus dem Pelosin erhaltene, jedoch bis jetzt nicht sehr scharf charakterisirte Base. Sie scheint ebenfalls durch Oxydation zu entstehen, indessen lässt sich die Beziehung des Pelluteins, $C_{42}H_{21}NO_7$ (?), und des Pelosins, $C_{36}H_{21}NO_6$, bis jetzt nicht in einer Gleichung darstellen.

Das von Robiquet und Bussy zuerst beobachtete Sinamin entsteht durch Entschwefelung des Thiosinamins, ähnlich wie das Sinapolin aus dem Senföl. Jedoch ist der Vorgang etwas verschieden; denn während bei der Bildung des Sinapolin der Schwefel als Schwefelkohlenstoff austritt (der sich dann mit den Elementen des Wassers in Kohlensäure und Schwefelwasserstoff umsetzt), tritt derselbe bei der Entstehung des Sinamins als Schwefelwasserstoffsäure aus und der Kohlenwasserstoffgehalt der neugebildeten und der abgeleiteten Verbindung bleibt derselbe:

$$\underbrace{C_8H_8N_2S_2}_{\text{Thiosinamin}} + 2\,PbO = \underbrace{C_8H_6N_2}_{\text{Sinamin.}} + 2\,PbS + 2\,HO \quad \text{(Varrentrapp u. Will.)}$$

Eine grofse Anzahl natürlicher sowohl als künstlicher Basen liefern, wenn sie mit schmelzendem Kalihydrat behandelt werden, flüchtige Basen von einfacherer Constitution; häufig reicht schon einfaches Kochen mit Kalilauge zu dieser Umbildung hin. In den meisten Fällen aber muss schmelzendes Kali angewendet werden. Uebrigens scheint die Temperatur, bei welcher die Zersetzung erfolgt, von wesentlichem Einflusse auf die resultirenden Producte zu seyn. Eine der am häufigsten bei der Zersetzung von Alkalien durch Kalihydrat auftretenden flüchtigen Basen ist das Leucolin, welches, wie bereits erwähnt worden, auch unter den Destillationsproducten der Steinkohle auftritt. Es bildet sich bei der Zersetzung des Chinins, Cinchonins und Strychnins (Gerhardt). Es scheinen sich in diesem Processe noch andere Producte zu bilden, so dass die folgenden Formeln nicht mehr als eine Phase der Umbildung darstellen:

---

[1]) Die Formel des Harmalin und Harmin sind, wie oben bemerkt, noch zweifelhaft. Vergl. die Zusammenstellung der in der Natur vorkommenden Basen.

$$\underbrace{C_{20}H_{12}NO_2}_{\text{Chinin}} + 2\,KO + 6\,HO = \underbrace{C_{18}H_8N}_{\text{Leucolin}} + 2\,(KO.CO_2) + 6\,H$$

$$\underbrace{C_{20}H_{12}NO}_{\text{Chinchonin}} + 2\,KO + 7\,HO = \underbrace{C_{18}H_8N}_{\text{Leucolin}} + 2\,(KO.CO_2) + 7\,H$$

$$\underbrace{C_{42}H_{22}N_2O_4}_{\text{Strychnin}} + 6\,KO + 14\,HO = \underbrace{C_{18}H_8N}_{\text{Leucolin.}} + 6\,(KO.CO_2) + 14\,H$$

Auch das Thialdin (Liebig und Wöhler), das Berberin und das Pelosin (Bödecker) liefern, die beiden ersteren beim Erhitzen mit Kalkhydrat, letzteres beim Erhitzen des chromsauren Salzes Leucolin [1]). Diese Bildungen lassen sich aber bis jetzt nicht in einfachen Gleichungen darstellen.

Dasselbe gilt wohl auch von der Erzeugung des mit dem Anilin isomeren Picolins aus dem Piperin (durch Destillation mit einer Mischung von gleichen Theilen Natronhydrat und Kalkhydrat), obwohl Wertheim diesen Process durch die Gleichung:

$$\underbrace{2\,(C_{70}H_{36}N_2O_{10})}_{\text{Piperin}} = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Picolin}} + \underbrace{C_{128}H_{65}N_2O_{20}}_{\text{brauner harzartiger Körper}}$$

auszudrücken geneigt ist.

Endlich müssen hier noch einige Fälle, in welchen die Basen $C_nH_{(n+3)}N$ entstehen, erwähnt werden.

Wie die Cyansäure beim Erhitzen mit Kali Ammoniak liefert, so gehen die Methyl-, Aethyl- und Amylverbindungen der Cyansäure unter denselben Bedingungen in Methylamin, Aethylamin und Amylamin über (Wurtz):

$$\underbrace{C_2HNO_2}_{\text{Cyansäure}} + 2\,(KO.HO) = 2\,(KO.CO_2) + H_3N$$

$$\underbrace{C_4H_3NO_2}_{\text{Cyans. Methyloxyd}} + 2\,(KO.HO) = 2\,(KO.CO_2) + \underbrace{C_2H_5N}_{\text{Methylamin}}$$

$$\underbrace{C_6H_5NO_2}_{\text{Cyans. Aethyloxyd}} + 2\,(KO.HO) = 2\,(KO.CO_2) + \underbrace{C_4H_7N}_{\text{Aethylamin}}$$

$$\underbrace{C_{12}H_{11}NO_2}_{\text{Cyans. Amylexyd}} + 2\,(KO.HO) = 2\,(KO.CO_2) + \underbrace{C_{10}H_{13}N}_{\text{Amylamin.}}$$

Eben so liefern die unter den Namen Methylamin-, Aethylamin- und Amylaminharnstoff erwähnten Verbindungen, unter dem Einflusse der Alkalien, neben Ammoniak bezüglich: Methylamin, Aethylamin und Amylamin, während der Harnstoff selbst nur Ammoniak erzeugt:

$$\underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff}} + 2\,(KO.HO) = 2\,(KO.CO_2) + H_3N + H_3N$$

$$\underbrace{C_4H_6N_2O_2}_{\text{Methylaminharnstoff}} + 2\,(KO.HO) = 2\,(KO.CO_2) + \underbrace{C_2H_5N}_{\text{Methylamin}} + H_3N$$

---

[1]) Es entsteht auch in geringer Menge bei der trockenen Destillation der Trigensäure (Liebig u. Wöhler).

$$\underbrace{C_6H_8N_2O_2}_{\text{Aethylaminharnstoff}} + 2(KO.HO) = 2(KO.CO_2) + \underbrace{C_4H_7N}_{\text{Aethylamin}} + H_3N$$

$$\underbrace{C_{12}H_{14}N_2O_2}_{\text{Amylaminharnstoff}} + 2(KO.HO) = 2(KO.CO_2) + \underbrace{C_{10}H_{13}N}_{\text{Amylamin.}} + H_3N$$

Die Entstehung von Basen, $C_nH_{(n+3)}N$, ist aufserdem noch in folgenden Fällen beobachtet worden. Caffein liefert schon beim Kochen mit Kalilauge Methylamin (Wurtz). Dieselbe Base entsteht durch Behandlung von Caffein mit Chlor (Rochleder). Auch das Codein liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat Methylamin, neben Propylamin (Anderson). Das Propylamin war schon früher durch die Einwirkung der Alkalien auf Narcotin von Wertheim erhalten worden [1]).

Die Bildung der Basen $C_nH_{(n+3)}N$ aus natürlichen Alkaloiden scheint häufig leichter von Statten zu gehen, wenn man letztere mit Salpetersäure behandelt und auf den Rückstand Kali einwirken lässt. Es entwickeln sich alsdann flüchtige Basen, öfters schon durch Kochen mit Kalilauge (Anderson).

Die folgenden Alkaloide stehen mit den Mutterbasen in der engsten Beziehung, letztere können in den meisten Fällen wieder daraus dargestellt werden.

Hierher gehören die durch die Einwirkung des Cyans, des Cyanchlorids und der Cyanwasserstoffsäure auf andere Basen sich bildenden Alkaloide.

Mehrere Basen verbinden sich, wie zuerst von Hofmann beobachtet wurde, direct mit einem oder mehreren Aequivalenten Cyan. So gehen das Anilin, das Toluidin, das Cumidin, das Melanilin, das Codein durch Aufnahme von Cyan in neue Basen über:

$$\underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_2N}_{\text{Cyan}} = \underbrace{C_{14}H_7N_2}_{\text{Cyananilin}} \qquad \text{(Hofmann.)}$$

$$\underbrace{C_{14}H_9N}_{\text{Toluidin}} + \underbrace{C_2N}_{\text{Cyan}} = \underbrace{C_{16}H_9N_2}_{\text{Cyantoluidin}} \qquad \text{desgl.}$$

$$\underbrace{C_{18}H_{13}N}_{\text{Cumidin}} + \underbrace{C_2N}_{\text{Cyan}} = \underbrace{C_{20}H_{13}N_2}_{\text{Cyancumidin}} \qquad \text{desgl.}$$

$$\underbrace{C_{26}H_{13}N_3}_{\text{Melanilin}} + \underbrace{2(C_2N)}_{\text{Cyan}} = \underbrace{C_{30}H_{13}N_5}_{\text{Bicyanomelanilin}} \qquad \text{desgl.}$$

$$\underbrace{C_{36}H_{21}NO_6}_{\text{Codein}} + 2(C_2N) = \underbrace{C_{40}H_{21}N_3O_6}_{\text{Bicyancodein.}} \qquad \text{(Anderson.)}$$

Eben so entstehen durch die Behandlung des Anilins und seiner Homologen: des Toluidins, z. B. mit Chlorcyan, sehr bemerkenswerthe Basen:

$$\underbrace{2(C_{12}H_7N)}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_2NCl}_{\text{Chlorcyan}} = \underbrace{C_{26}H_{13}N_3, HCl}_{\text{Chlorwasserstoffsaures Melanilin}} \qquad \text{(Hofmann.)}$$

[1]) Der Name Propylamin soll andeuten, dass diese Base zu dem unbekannten Propyl-Alkohol $C_6H_8O_2$ in derselben Beziehung steht, wie das Methyl- und Aethylamin zu den entsprechenden Methyl- und Aethyl-Alkoholen. Es wäre aber denkbar, dass das Propylamin nichts anders als Trimethylamin wäre.

$$\underbrace{2\,(C_{14}H_8N)}_{\text{Toluidin}} + \underbrace{C_2NCl}_{\text{Chlorcyan}} = \underbrace{C_{30}H_{17}N_3,\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoffsaures Metoluidin.}} \quad \text{(Wilson.)}$$

Endlich hat Fritzsche gefunden, dass mehrere Basen selbst Cyanwasserstoffsäure assimiliren können, indem sie in neue Basen von complicirterer Zusammensetzung übergehen:

$$\underbrace{C_{27}H_{14}N_2O_2}_{\text{Harmalin}} + \underbrace{HC_2N}_{\text{Blausäure}} = \underbrace{C_{29}H_{15}N_3O_2}_{\text{Hydrocyanharmalin}} \quad \text{(Fritzsche.)}$$

$$\underbrace{C_{27}H_{13}N_3O_6}_{\text{Nitroharmalin}} + HC_2N = \underbrace{C_{29}H_{14}N_4O_6}_{\text{Hydrocyannitroharmalin.}} \quad \text{desgl.}$$

Die übrigen zu diesen Abtheilungen gehörigen Basen sind einfache Substitutionsproducte, welche dureh die directe Einwirkung des Chlors, Broms, Jods und der Salpetersäure erhalten worden sind. Es sind folgende:

| | | |
|---|---|---|
| Anilin . . . . . . | $C_{12}H_7N$ | |
| Jodanilin . . . . . | $C_{12}(H_6I)N$ | (Hofmann.) |
| Melanilin . . . . . | $C_{26}H_{13}N_3$ | |
| Bichloromelanilin . . | $C_{26}H_{11}Cl_2N_3$ | |
| Bibromomelanilin . . | $C_{26}H_{11}Br_2N_3$ | |
| Bijodomelanilin . . . | $C_{26}H_{11}I_2N_3$ | Hofmann |
| Binitromelanilin . . . | $C_{26}H_{11}(NO_4)N_3$ | |
| Codein . . . . . . | $C_{36}H_{21}NO_6$ | |
| Chlorcodein . . . . | $C_{36}(H_{20}Cl)NO_6$ | |
| Bromcodein . . . . | $C_{36}(H_{20}Br)NO_6$ | Anderson |
| Tribromcodein . . . | $C_{36}(H_{18}Br_3)NO_6$ | |
| Nitrocodein . . . . | $C_{36}(H_{20}[NO_4])NO_6$ | |
| Cinchonin . . . . . | $C_{38}H_{22}N_2O_2$ | |
| Bichlorocinchonin . . | $C_{38}(H_{20}Cl_2)N_2O_2$ | Laurent |
| Bromocinchonin . . . | $C_{38}(H_{21}Br)N_2O_2$ | |
| Strychnin . . . . . | $C_{42}H_{22}N_2O_4$ | Regnault, Abel und Nicholson |
| Chlorostrychnin . . . | $C_{42}(H_{21}Cl)N_2O_4$ | Laurent |
| Nitrostrychnin . . . | $C_{42}(H_{21}[NO_4])N_2O_4$ | Abel u. Nicholson |
| Brucin . . . . . . | $C_{26}H_{26}N_2O_6$ | Laurent |
| Bromobrucin . . . . | $C_{26}(H_{25}Br)N_2O_6$ | |
| Tyrosin . . . . . . | $C_{18}H_{11}NO_6$ | Strecker |
| Nitrotyrosin . . . . | $C_{18}(H_{10}[NO_4])NO_6$ | |

**Platinbasen.** Die im Vorstehenden betrachteten Basen bestehen alle aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und theilweise aus Sauerstoff. In der letzten Abtheilung ist aufserdem unter dem Namen Substitutionsbasen eine Reihe von Körpern aufgeführt worden, welche Chlor, Brom und Jod an der Stelle von Wasserstoff enthalten. Dieser letzteren Reihe schliefst sich naturgemäfs eine Gruppe von Basen an, welche Metalle, Platin oder Quecksilber enthalten; ihre Bildung soll hier kurz besprochen werden.

Die Platinbasen entstehen sämmtlich mehr oder weniger direct durch die Einwirkung des Ammoniaks auf die Chlorverbindungen. Die beiden best studirten sind die von Reiset entdeckten, und lange als Reiset's erste und zweite Platinbase beschriebenen Körper, welche wir mit den



Digitized by Google

Namen Biplatosamin und Platosamin bezeichnen wollen. Ihre Entstehung ist sehr einfach.

Das sogenannte Magnus'sche Salz, Platinchlorür-Ammoniak, verwandelt sich durch längere Behandlung mit Ammoniak in chlorwasserstoffsaures Biplatosamin (Biplatosammoniumchlorid):

$$\underbrace{Pt\,Cl\,H_3\,N}_{\text{Magnus'sche Salz}} + H_3\,N = \underbrace{Pt\,H_6\,N_2\,Cl}_{\text{Chlorwasserstoffsaures Biplatosamin,}}$$

aus welchem Salz sich durch Silberoxyd die Base selbst, das Biplatosamin (Biplatosammoniumoxyd), darstellen lässt.

Sämmtliche Verbindungen des Biplatosammonium verlieren unter dem Einflusse der Wärme 1 Aeq. Ammoniak und verwandeln sich in Salze einer zweiten Basis, in Verbindungen des Platosammoniums:

$$\underbrace{Pt\,H_6\,N_2\,Cl}_{\text{Biplatosammonium-chlorid}} - H_3\,N = \underbrace{Pt\,H_3\,N\,Cl}_{\text{Platosammoniumchlorid.}}$$

Aus letzterem Chlorid lässt sich die Base selbst, das Platosammoniumoxyd, darstellen. Die Verbindungen des Platosammoniums verwandeln sich unter dem Einflusse des Ammoniaks wieder in Biplatosammoniumsalze.

Die Einwirkung des Anilins auf das Platinchlorür veranlasst, nach Raewsky, die Bildung eines dem Magnus'schen Salze analogen violetten Salzes $Pt\,Cl, C_{12}\,H_7\,N$, welches sich unter dem Einflusse des Anilins in eine dem Biplatosammoniumchlorid analoge Verbindung verwandelt:

| | |
|---|---|
| Biplatosammoniumchlorid . . . . . | $Pt\;H_6\;N_2\;Cl$ |
| Entsprechende Anilinverbindung . . . | $Pt\,C_{24}\,H_{14}\,N_2\,Cl$ |

Bis jetzt ist indessen nur eine kurze Notiz über diese Verbindungen bekannt geworden.

Dagegen sind wir im Besitz genauer Mittheilungen über die entsprechenden Platinbasen der Methylamin- und Aethylamin-Reihe. Die letztgenannten gehen mit der gröfsten Leichtigkeit Verbindungen ein, welche dem Magnus'schen Salze entsprechen und, mit einem Ueberschusse der bezüglichen Basen behandelt, sich in die chlorwasserstoffsaure Verbindung von Methylobiplatosamin und Aethylobiplatosamin verwandeln (Wurtz):

| | |
|---|---|
| Biplatosammoniumchlorid . . . . . | $Pt\,H_6\;N_2\,Cl$ |
| Methylobiplatosammoniumchlorid . . | $C_4\,Pt\,H_{10}\,N_2\,Cl$ |
| Aethylobiplatosammoniumchlorid . . . | $C_8\,Pt\,H_{14}\,N_2\,Cl$ |

Aufser den erwähnten sind noch verschiedene andere platinhaltige Basen zu nennen. Leitet man einen Strom Chlorgas durch eine siedende Lösung von Chlorplatosammonium, so schlagen sich citronengelbe Octaëder nieder, welche sich als das Bichlorhydrat einer neuen Base des Platinamins betrachten lassen (Gerhardt):

$$Pt\,H_3\,N\,Cl + Cl = Pt\,H_3\,N\,Cl_2 = Pt\,H\,N, (2\,H\,Cl).$$

Dies Salz liefert durch Behandlung mit salpetersaurem Silberoxyd ein Nitrat $Pt\,H_2\,N\,O.N\,O_5 + 4\,H\,O$, aus welchem sich das Platinamin durch Ammoniak fällen lässt.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf das Magnus'sche Salz veranlasst unter Ausscheidung von Chlor und Platin (je nach ihrer Dauer) die Bildung einer Reihe von salpetersauren Salzen, in welchen folgende Basen, die neben dem Platin auch noch Chlor enthalten, angenommen werden:

| | |
|---|---|
| Gros'sche Platinbase . . . . . | $Pt\,H_6\,Cl\,N_2\,O$ |
| Erste Raewsky'sche Base . . . | $Pt_2\,H_{12}\,Cl\,N_4\,O_5$ |
| Zweite Raewsky'sche Base . . | $Pt_2\,H_{12}\,Cl_2\,N_4\,O_4$ |

Ueber die Natur dieser Verbindungen sind, wie weiter unten gezeigt werden soll, die Meinungen getheilt; was die beiden letzteren Basen anlangt, so sind sogar gegen die analytischen Resultate Zweifel erhoben worden.

Quecksilberbase, Mercuramin. Das Quecksilberoxyd, besonders die gelbe Modification, vereinigt sich direct mit dem Ammoniak (Thénard u. Fourcroy) zu einer eigenthümlichen Verbindung, welche fähig ist, mit den Säuren krystallisirbare Salze zu liefern (Millon). Diese Base — das Mercuramin — enthält im Hydratzustand $4\,HgO, H_3N, 2\,HO$, bei 120° getrocknet $3\,HgO\,HgN\,H_2$.

Die im Vorstehenden betrachteten Körper, so verschieden auch ihre Zusammensetzung ist, enthalten im Uebrigen ohne Ausnahme Stickstoff. Die Untersuchungen der letzten Jahre haben aber eine Reihe von Verbindungen zu Tage gefördert, den vorstehenden in vielfacher Beziehung ähnlich, in denen der Stickstoff fehlt. In diesen Verbindungen scheint der Stickstoff durch Phosphor, Antimon (?) und durch Arsen vertreten zu seyn.

Phosphorbasen. Diese merkwürdigen Körper sind von Paul Thénard entdeckt worden. Die aufserordentlichen Schwierigkeiten, welche die Darstellung und Untersuchung dieser Verbindungen darbieten, hat dem Entdecker bis jetzt noch nicht erlaubt, so ausführliche Mittheilungen zu machen, als sie im Interesse der Wissenschaft wünschenswerth sind. Die Phosphorbasen entstehen durch Einwirkung des Chlormethyls auf Phosphorcalcium, in Folge von complicirten Reactionen, welche gleichzeitig die Bildung sehr verschiedener Substanzen vermitteln. Die am besten bekannte Verbindung ist die Base $C_6\,H_9\,P$ (Trimethylophosphin). Paul Thénard hat aber auch noch eine zweite Base $C_4\,H_6\,P$ erwähnt, welche vielleicht als $C_4\,H_7\,P$, d. i. als Bimethylophosphin, betrachtet werden muss. In der Aethylreihe existiren, nach Thénard, analoge Verbindungen.

Antimonbase. Die Einwirkung des Jodäthyls auf Antimonkalium veranlasst, nach Loewig und Schweizer, die Bildung einer Substanz, welche sie mit dem Namen Stibäthyl bezeichnet haben und die hier kurz erwähnt werden muss, weil sie sich mit Säuren verbindet, obwohl in Verhältnissen, welche von denen der übrigen Basen wesentlich abweichen.

Die Bildung dieser Verbindung, welche man Stibäthin nennen könnte, lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$K_3\,Sb + \underbrace{3\,C_4\,H_5\,I}_{\text{Jodäthyl}} = 3\,KS + \underbrace{C_{12}\,H_{15}\,Sb}_{\text{Stibäthin.}}$$

Arsenbasen. Ein von den stickstoffhaltigen Basen wesentlich abweichendes Verhalten zeigen endlich einige von Bunsen entdeckte höchst merkwürdige Arsenverbindungen. Es sind dies das Kakodyloxyd und das Kakoplatyloxyd, welche ebenfalls hier nur aus dem Grunde aufgeführt werden, weil sie sich mit Säuren vereinigen und man bisher gewohnt gewesen ist, alle Substanzen, denen diese Fähigkeit zukommt, unter dem Collectivnamen Basen zusammenzuwerfen. Die arsenhaltigen Verbindungen Bunsen's haben in ihrer Constitution mit den stickstoffhaltigen Basen nur wenig gemein.

Das Kakodyloxyd bildet sich neben anderen Substanzen bei der Destillation eines arsenigsauren Alkalis mit arseniger Säure:

$$\underbrace{2\,(KO.C_4H_3O_3)}_{\text{Essigsaures Kali}} + 2\,KO + AsO_3 = \underbrace{C_4H_6AsO}_{\text{Kakodyloxyd.}} + 4\,(KO.CO_2)$$

Das Kakoplatyloxyd ist bis jetzt noch nicht isolirt worden, allein es ist in Verbindung mit Schwefelsäure bekannt, eben so kennt man die entsprechenden Chlor-, Brom- und Jodverbindungen:

$$C_4H_6AsPtO.O,SO_3$$
$$C_4H_6AsPtOCl$$
$$C_4H_6AsPtOBr$$
$$C_4H_6AsPtOI$$

Es entsteht bei der Einwirkung des Platinchlorids auf Chlorkakodyl neben Kakodylsäure.

## Constitution der organischen Basen.

Sehr bald nachdem sich den ersten von Sertürner entdeckten Basen andere Glieder derselben Körperfamilie angereiht hatten, und besonders nachdem die Verbindungen dieser Substanzen mit Säuren genauer untersucht worden waren, ergaben sich so mannigfaltige Analogien zwischen den organischen Alkaloiden und dem Ammoniak, dass eine Beziehung der innigsten Art zwischen denselben nicht wohl bezweifelt werden konnte. Ueber die Art dieser Beziehung aber blieben die Ansichten der Chemiker getheilt. Berzelius[1]) glaubte in allen Basen Ammoniak als präexistirend annehmen zu müssen, während Liebig (Bd. I, S. 699) diese Körper als Amidverbindungen zu betrachten geneigt war. Uebersieht man das seit der Aufstellung dieser Ansichten angesammelte Material, so ist nicht zu verkennen, dass keine derselben die Gesammtheit der Alkaloide repräsentirt. Diese Körper entstehen auf so vielfachen Wegen, sie sind in ihren physikalischen und zum Theil auch in ihren chemischen Eigenschaften so verschieden, dass an einer gröfseren Mannigfaltigkeit in der Constitution einer so zahlreichen Körpergruppe nicht gezweifelt werden kann. Manche organische Basen dürften sich im Verlaufe weiterer Untersuchungen als wahre Ammoniakverbindungen, als gepaarte Ammoniake im Sinne der Berzelius'schen Auffassung erweisen; viele sind unverkennbare Amide, wie Liebig angenommen hatte, d. h. Ammoniak, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch andere Atomcomplexe vertreten ist. Aber es ist eben so gewiss, dass sich die Elemente in den Alkaloiden noch in mannigfaltig verschiedener Weise gruppirt denken lassen.

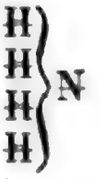
---

[1]) Dessen Lehrbuch, Bd. 5, S. 15.

Eine weitere Entwickelung und Verallgemeinerung der Amidtheorie ist von Hofmann versucht worden. Der Ausdruck, zu welchem derselbe in Folge einer Reihe von Untersuchungen über diesen Gegenstand gelangte, ist zunächst nur auf die künstlichen und vorzugsweise auf die flüchtigen Basen anwendbar. Aber es ist schon jetzt wahrscheinlich, dass derselbe in angemessener Erweiterung sich durch eine grofse Anzahl der natürlichen und nichtflüchtigen Alkaloide anschmiegen werde.

Die Ammoniaksalze, im Sinne der Ammoniumtheorie betrachtet, lassen sich allgemein durch die Formel

darstellen, wo A Chlor, Brom das zweite Schwefelsäureradical u. s. w. bedeutet. Aus den oben angeführten Untersuchungen ergiebt sich nun, dass sich in der Moleculargruppe



der Wasserstoff, Aequivalent für Aequivalent, durch mannigfaltige Atomcomplexe vertreten lässt, ohne dass hierdurch die Fundamentaleigenschaften des Prototypen aufgehoben werden, obwohl dieselben in vielfacher Weise modificirt erscheinen können. Je nachdem die Vertretung sich auf 1, 2, 3 oder 4 Aeq. Wasserstoff erstreckt, lassen sich demnach vier verschiedene Gruppen unterscheiden, welche man durch folgende Formeln andeuten kann:

In allen diesen Salzen ist der Typus des Ammoniums unversehrt erhalten. Versucht man, in denselben durch Behandlung mit Metalloxyden für das Säureradical Sauerstoff zu substituiren, so ergiebt sich, dass die drei ersten Gruppen das Verhalten der Ammoniaksalze in jeder Beziehung nachahmen. Die gebildeten Oxyde zerlegen sich nämlich im Augenblicke ihrer Ausscheidung wie das Ammoniumoxyd in Wasser und wasserfreie Basen, welche dem Ammoniak correspondiren. In der vierten Gruppe dagegen, welche keinen Ammoniumwasserstoff mehr enthält, lässt sich das Säureradical durch Sauerstoff vertreten, ohne dass eine weitere Zersetzung eintritt, indem Verbindungen entstehen, welche in jeder Beziehung das hypothetische Ammoniumoxyd repräsentiren. Die aus den drei ersten Gruppen von Salzen entstehenden Basen lassen sich je nach der Anzahl der vertretenen Wasserstoffäquivalente als Amidbasen, Imidbasen und Nitrilbasen bezeichnen:

Alle Glieder dieser Reihen sind wahre Ammoniake, welche sämmtlich flüchtig sind, deren Siedpunkt aber, je nach der Anzahl der vertrete-

nen Wasserstoffäquivalente und der Natur der vertretenden Atomcomplexe höher oder niedriger liegen. Alle diese Körper haben einen mehr oder weniger bestimmt hervortretenden Geruch, der vielfach an den des Ammoniaks erinnert, aber ebenfalls nach dem Grade und der Art der Substitution verschieden ist.

Die dem Ammoniumoxyd entsprechenden Basen sind geruchlos, sie sind nicht ohne Zersetzung flüchtig. Einer hohen Temperatur ausgesetzt, verwandeln sie sich in Nitrilbasen, während ein Oxyd des vierten Atomcomplexes als solches oder seinen Zersetzungsproducten nach ausgeschieden wird:

$$\left.\begin{matrix} V \\ X \\ Y \\ Z \end{matrix}\right\} \ddot{N} O \text{ verwandelt sich in } \left.\begin{matrix} V \\ X \\ Y \end{matrix}\right\} \ddot{N} \text{ und } Z O.$$

Die im Vorstehenden besprochenen Körpergruppen sind bereits durch zahlreiche Glieder vertreten, allein es verdient bemerkt zu werden, dass die mit V X Y Z bezeichneten substituirenden Molecule bis jetzt ausschliefslich in den Radicalen des Methyl- und Phenyl-Alkohols so wie ihrer Homologen gefunden worden sind. In der folgenden Tabelle sind die verschiedenen Alkaloide, von denen man mit Sicherheit weifs, dass sie zu den vier mehrfach erwähnten Gruppen gehören, aufgezählt. Aus der Zusammenstellung wird sowohl die Anordnung der Elemente und die Benennung als auch der Zusammenhang der verschiedenen Glieder dieser Ketten von Verbindungen ersichtlich; überdies lässt sie die in dem zweiten Theile dieses Aufsatzes besprochenen Bildungsweisen nicht selten in neuem Lichte erscheinen.

(Hierher gehört nebenstehende Tabelle.)

Mit der in vorstehender Tabelle angedeuteten Betrachtungsweise steht das Verhalten der verschiedenen Körpergruppen, so weit dasselbe bis jetzt untersucht ist, im vollkommensten Einklange.

Aufser den oben angeführten Basen sind bis jetzt nur wenige ihrer Constitution nach mit Sicherheit erkannt.

Aus dem Umstande, dass eine grofse Anzahl der als Amidbasen bezeichneten Alkaloide durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Nitroverbindungen dargestellt worden sind, könnte man sich zu dem Schlusse berechtigt fühlen, dass allen auf diesem Wege erhaltenen basischen Körpern eine ähnliche Constitution zukäme. Allein es kommt hier wesentlich auf den Charakter der Nitroverbindung an, welche sich in die Base verwandelt. Das aus dem Nitrobenzamid durch Reduction entstehende Carbanilamid (Anilinharnstoff) ist sicherlich keine Amidbase in dem eben angeführten Sinne. Eben so muss es bis jetzt unentschieden gelassen werden, ob die von Cahours aus dem Nitranisol, Nitrophenetol und Nitramylol erhaltenen Alkaloide zu dieser Gattung gehören, dagegen ist es wahrscheinlich, dass sämmtliche aus Mononitrokohlenwasserstoffen entstehende Alkaloide Amidbasen sind.

Die Amidbasen bilden bis jetzt überhaupt die zahlreichste Classe, wie sich aus obiger Tabelle auf den ersten Blick ergiebt. Sie scheinen überdies noch in mannigfachen Modificationen aufzutreten. So lässt sich das Melamin als Cyanamid betrachten, wovon sich 3 Aeq. zu einer basischen Gruppe vereinigt haben:

$$C_6H_6N_6 = C_2N,NH_2 + C_2N,NH_2 + C_2N,NH_2$$

Das Ammelin kann als eine Verbindung von 2 Aeq. dieses Cyanamids mit 1 Aeq. Cyansäure, das Ammelid endlich als eine Verbindung von 1 Aeq. Cyanamid mit 2 Aeq. Cyansäure angesehen werden:

$$C_6H_5N_5O_2 = C_2N,NH_2 + C_2N,NH_2 + C_2HNO_2$$
$$C_6H_4N_4O_4 = C_2N,NH_2 + C_2HNO_2 + C_2HNO_2.$$

In ähnlicher Weise erscheint das Melanilin als die Doppelverbindung eines Amids und Imids, nämlich als eine Verbindung von Anilin mit Cyananilid:

$$C_{26}N_{13}N_8 = \left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix} H \\ Cy \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\}N$$

Eben so tritt das Anilin, die Amidbase, als Glied in dem Cyananilin und dem Bicyanomelanilin auf. In gleicher Weise liefse sich das Sinnamin als Imidbase, nämlich als Cyanallylamin

$$\left.\begin{matrix} H \\ Cy \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\}N$$

betrachten; allein die wahre Constitution aller dieser Verbindungen ist noch in Dunkel gehüllt.

In gleicher Ungewissheit sind wir hinsichtlich der Constitution einer Anzahl Alkaloide, welche mit dem generischen Namen Harnstoffe bezeichnet werden. Manche Chemiker betrachten den Prototypen dieser Classe den Harnstoff *par excellence*, als eine Amidbase, allein bis jetzt ruht diese Betrachtungsweise noch immer auf einer noch sehr unsicheren Basis, was um so mehr zu bedauern ist, da diese Substanz eine täglich gröfser werdende Körpergruppe repräsentirt, zu welcher bereits die Harnstoffe des Methylamins, des Aethylamins, des Amylamins, des Anilins, so wie des Flavin, das Sinapolin und das Thiosinamin gehören. Stellt man den Harnstoff durch die bekannte Dumas'sche Formel dar, so erhält man die folgende Reihe:

Harnstoff . . . . . $\left.\begin{matrix} H_2 \\ CO \end{matrix}\right\}N, \left.\begin{matrix} H_2 \\ CO \end{matrix}\right\}N$

Methylaminharnstoff . . $\left.\begin{matrix} H_2 \\ CO \end{matrix}\right\}N, \left.\begin{matrix} H \\ C_2H_3 \\ CO \end{matrix}\right\}N$

Aethylaminharnstoff . . $\left.\begin{matrix} H_2 \\ CO \end{matrix}\right\}N, \left.\begin{matrix} H \\ C_4H_5 \\ CO \end{matrix}\right\}N$

Amylaminharnstoff . . $\left.\begin{matrix} H_2 \\ CO \end{matrix}\right\}N, \left.\begin{matrix} H \\ C_{10}H_{11} \\ CO \end{matrix}\right\}N$

Anilinharnstoff . . . . $\left.\begin{matrix} H_2 \\ CO \end{matrix}\right\}N, \left.\begin{matrix} H \\ C_{12}H_5 \\ CO \end{matrix}\right\}N$

Flavin . . . . . $\left.\begin{matrix} H \\ C_{12}H_5 \\ CO \end{matrix}\right\}N, \left.\begin{matrix} H \\ C_{12}H_5 \\ CO \end{matrix}\right\}N$

$$\text{Sinapolin} \ldots\ldots \left.\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \\ CO \end{matrix}\right\} N, \left.\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \\ CO \end{matrix}\right\} N$$

$$\text{Thiosinamin} \ldots\ldots \left.\begin{matrix} H \\ H \\ CS \end{matrix}\right\} N, \left.\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \\ CS \end{matrix}\right\} N.$$

Die vorstehenden Formeln haben nur den relativen Werth, dass sie das Verhältniss der verschiedenen Substanzen zu einander andeuten, da sie sich natürlich in dem Maafse verändern müssen, als sich unsere Ansichten über den Harnstoff selbst modificiren.

Auch das Glycocin (Glycocoll) so wie seine Homologe scheinen Amidbasen zu seyn. Der durch salpetrige Säure bewirkte Uebergang des ersteren in eine Säure $C_4H_4O_6$, die Verwandlung des Alanins in Milchsäure, und endlich des Leucins in eine Säure $C_{12}H_{12}O_6$, sämmtlich von Strecker beobachtet, lassen diese Basen als die Amide der gedachten Säuren erscheinen.

$$\text{Glycocin} \ldots C_4H_5NO_4 = C_4H_3O_4, H_2N$$
$$\text{Alanin} \ldots C_6H_7NO_4 = C_6H_5O_4, H_2N$$
$$\text{Leucin} \ldots C_{12}H_{13}NO_4 = C_{12}H_{11}O_4, H_2N.$$

Jedenfalls scheinen die drei genannten Basen Glieder derselben Gruppe zu seyn. Dagegen sind wir über das dem Alanin isomere Sarcosin in Zweifel.

Die in der Natur fertig gebildet vorkommenden Basen sind bis jetzt nur sehr unvollkommen hinsichtlich ihrer Constitution untersucht. Man kann wohl sagen, dass wir im Augenblicke klare Vorstellungen über die Constitution dieser Verbindungen völlig entbehren. Sehr dankenswerthe Untersuchungen sind in dieser Beziehung von Wöhler und von Blyth über das Narcotin, von Wertheim über das Piperin und von Rochleder über das Caffein geliefert worden, und es kann nicht bezweifelt werden, dass eine Fortsetzung dieser Forschungen Licht verbreiten wird, nicht nur über die Natur der genannten Alkaloide, sondern über die Constitution sämmtlicher fixen Basen, allein bis jetzt sind die Resultate dieser Versuche noch keiner Verallgemeinerung fähig. Die Agentien, welche man in den meisten Fällen auf die Alkaloide hat einwirken lassen, übten vielfach eine zu kräftige Wirkung und veranlassten die Bildung von Producten, welche mit dem ursprünglichen Atomsystem nur noch in entfernter Relation standen; es steht zu erwarten, dass die Anwendung gelinderer Reactionsmittel dem Ziele näher führen wird. So wird die Untersuchung des Verhaltens der natürlichen Basen gegen Brom- und Jodäthyl ohne Zweifel zu nicht unwichtigen Schlüssen führen. Auch ein genaueres Eingehen in das Studium der Salze der organischen Basen, namentlich die Ermittelung, in wie weit dieselben fähig sind Wasser zu verlieren, ob sie sich in die Verbindungen verwandeln lassen, welche den aus der Ammoniakgruppe entstehenden Amiden und Imiden entsprechen u. s. w., wird sicherlich reiche Früchte tragen. Schon jetzt hat es sich als ein allgemeines Resultat herausgestellt, dass die Amidbasen weder fähig sind, Verbindungen zu bilden, welche den Nitrilen der Ammoniakreihe entsprechen, noch auch das Verhalten des Ammoniaks gegen Bittermandelöl, Furfurol und ähnliche Körper nachzuahmen. Die Bildung von Substanzen, welche den Nitrilen oder dem Hydrobenzamid und Furfuramid ent-

sprechen, sind begreiflich im Sinne der Amidtheorie unmöglich, da diese Metamorphosen eine gröfsere Menge Ammoniakwasserstoffs voraussetzen, als in den Amidbasen enthalten ist.

Es bleibt jetzt nur noch übrig, einen Blick auf die Basen zu werfen, welche Metalle, z. B. Platin und Quecksilber enthalten. Die ersten Substanzen dieser Art, welche bekannt wurden, sind die beiden von Reiset entdeckten Platinbasen, welche wir in der vorstehenden Tabelle mit den Namen Platosamin und Biplatosamin bezeichnet haben.

Was zuerst das Platosamin anlangt, so ist dies offenbar eine Amidbase, die sich nur in so fern von den übrigen Substanzen dieser Art, dem Anilin, Aethylamin u. s. w. unterscheidet, dass sie das Wasseräquivalent, welches diese Basen mit so grofser Leichtigkeit verlieren, mit Hartnäckigkeit zurückhält. Die freie Base, welche neuerdings von Brodie dargestellt worden ist, hat die Zusammensetzung

$$\left.\begin{matrix} H_3 \\ Pt \end{matrix}\right\} N O . H O$$

und ist mithin ein wahres Platosammoniumoxydhydrat.

Nicht ganz so einfach ist die Constitution der andern Platinbase, welche wir mit dem Namen Biplatosamin bezeichnet haben. Dieselbe enthält die Elemente der vorigen + 1 Aeq. Ammoniak.

$$Pt H_6 N_2 O, H O = \left.\begin{matrix} H_3 \\ Pt \end{matrix}\right\} N O . H O + H_3 N.$$

Wir haben im Augenblicke keinen Anhaltspunkt zu einer bestimmten Ansicht über die Art und Weise, wie dieses Ammoniakäquivalent mit dem Platosammoniumhydrat verbunden ist. Wendet man auf diese Körper die Bemerkung Graham's an, dass das Ammoniak, wenn es sich direct mit wasserstoffhaltigen Körpern verbindet, als Ammonium betrachtet werden kann, welches 1 Aeq. Wasserstoff vertritt, so könnte man das Platosamin als ein Ammonioplatosammoniumoxyd ansehen, zusammengesetzt nach der Formel:

$$\left.\begin{matrix} H_2 \\ H_4 N \\ Pt \end{matrix}\right\} N O . H O.$$

Zu bemerken ist, dass sich das Bestreben der Basen, ein zweites Aeq. Ammoniak aufzunehmen, auch vielfach in zusammengesetzten Verbindungen ausgesprochen findet. Wollte man die obige Betrachtungs- z. B. auf das Melanilin anwenden, so könnte man sich die Elemente darin in folgender Weise gruppirt denken.

$$\left.\begin{matrix} (C_{12} H_5)_2 \\ Cy \\ (H_4 N) \end{matrix}\right\} N$$

Es kann indessen nicht geleugnet werden, dass diese Anschauungsweise weiterer experimentieller Bestätigung bedarf.

Eine sehr bemerkenswerthe Platinbase ist neuerdings von Gerhardt aufgefunden worden. Dieser Körper, welchen der Entdecker Platinamin nennt, hat die Zusammensetzung $Pt H_3 N O_2$ und lässt sich, seiner Ansicht nach, als Ammoniumoxydhydrat betrachten, in welchem 2 Aeq.

Wasserstoff durch 1 Aeq. Platin vertreten sind. Diese Anschauungsweise hat nur dann Sinn, wenn man dem Platin verschiedene Aequivalente beilegt, je nachdem es im Chlorür oder Chlorid enthalten ist. Bezeichnet man das Platin im Chlorür mit Pt, das Platin im Chlorid mit $pt = \frac{Pt}{2}$, so enthält die obige Base das letztere Platinäquivalent oder Platinicum (pt) an der Stelle des Wasserstoffs, während die Reiset'schen Basen Pt oder Platinosum enthalten, und die Formel des Platinamin nimmt die folgende Gestalt an:

$$\left.\begin{matrix} H_2 \\ pt_2 \end{matrix}\right\} N O . H O.$$

Eine ähnliche Base, das Biplatinamin, zu der vorigen in demselben Verhältnisse stehend wie das Biplatosamin zu dem Platosamin nimmt Gerhardt in den von Gros entdeckten Salzen an. Dieser Körper würde der oben angedeuteten Anschauungsweise gemäfs die Formel

$$\left.\begin{matrix} H \\ pt_2 \\ H_4 N \end{matrix}\right\} N O . H O$$

haben. Die Base selbst ist indessen noch nicht isolirt worden.

Dem Platin ähnlich scheint eine ganze Reihe anderer Metalle, Kupfer, Silber, Zink, Nickel, Kobalt, Quecksilber u. s. w. fähig zu seyn, den Wasserstoff in dem Ammoniak zu vertreten. Im Sinne dieser Ansicht lassen sich die Verbindungen der Kupfer-, Zink- u. s. w. Salze mit Ammoniak als Salze des Kupferammoniums, des Zinkammoniums u. s. w. betrachten:

$$Cu O . S O_3 + H_3 N = \left.\begin{matrix} H_3 \\ Cu \end{matrix}\right\} N O . S O_3$$

$$Zn Cl + H_3 N = \left.\begin{matrix} H_3 \\ Zn \end{matrix}\right\} N Cl.$$

Die diesem Salze entsprechenden Basen sind aber äufserst ephemerer Natur. Sie zerfallen bei ihrem Freiwerden in Metalloxyde und Ammoniak.

Bei keinem Metall lässt sich die Substituirung an die Stelle des Wasserstoffs besser beobachten als beim Quecksilber. Quecksilberchlorid und Ammoniak vereinigen sich zu Chlormercurammonium. Der weifse Präcipitat lässt sich als Chlorbimercurammonium betrachten, Plantamour's Stickstoffquecksilber stellt sich als Trimercuramin dar, und die rothe von Mitscherlich durch Erhitzen des weifsen Präcipitats erhaltene Substanz endlich könnte als eine Verbindung von Tetramercurammoniumchlorid mit Quecksilberchlorid angesehen werden:

$$H_3 N, Hg Cl = \left.\begin{matrix} H_3 \\ Hg \end{matrix}\right\} N Cl \quad \text{Mitscherlich's Granatdodekaëder}$$

$$Hg H_2 N, Hg Cl = \left.\begin{matrix} H_2 \\ Hg_2 \end{matrix}\right\} N Cl \quad \text{Weifser Präcipitat.}$$

$$Hg_3 N \quad \text{Plantamour's Stickstoffquecksilber}$$

$$Hg Cl, Hg_4 N Cl \quad \text{Mitscherlich's rothe Verbindung.}$$

Die in dem Verzeichniss der organischen Basen unter dem Namen Mercuramin aufgeführte Verbindung liefse sich im Sinne dieser Ansicht entweder als eine Verbindung von Bimercurammoniumoxyd mit Queck-

silberoxyd oder als Tetramercurammoniumoxyd + Wasser bestehend betrachten. Die nach Millon $H_3N, 4HgO, 2HO$ enthaltende Substanz wäre hiernach entweder:

$$\left.\begin{matrix}Hg_2\\H_2\end{matrix}\right\}NO.HO + 2HgO \text{ oder } Hg_4NO.HO + 4HO.$$

Welche von diesen beiden Formeln der Wahrheit am nächsten kommt, dürfte sich vielleicht durch das Verhalten des Mercuramin und seiner Salze unter dem Einflusse allmälig steigender Wärme ermitteln lassen.

*H.*

Bassiaoel[1]). Dieses Oel, aus dem Samen von *Bassia latifolia*, eines am Himalaya wachsenden Baumes, durch Auspressen gewonnen, ist gelblich, wird von Licht entfärbt; es zeigt einen schwachen Geruch, hat ein specif. Gewicht von 0,958, ist bei gewöhnlicher Temperatur von Butterconsistenz, schmilzt bei 27 — 30°; es löst sich wenig in wasserfreiem, kaum in gewöhnlichem Alkohol. Bei der Verseifung bildet sich neben Glycerin und Oelsäure eine neue fette Säure, die Bassinsäure, und noch eine andere feste Säure, die jedoch nicht rein dargestellt ist. *Fe.*

Bassinsäure[2]) Von J. F. Hardwick entdeckt, eine bei Verseifung von Bassiaoel entstehende fette Säure.

Formel des Hydrats der Bassinsäure: $HO.C_{36}H_{35}O_3$.

Die durch Verseifung von Bassiaoel und Abscheidung mittelst Weinsäure erhaltene und aus Alkohol krystallisirte unreine Bassinsäure schmilzt schon bei 57°; nachdem sie durch wiederholte Krystallisation aus Aether gereinigt ist, schmilzt sie bei 70°,5. Sie ist weifs, krystallinisch, geschmack- und geruchlos, lässt sich ohne Zersetzung verflüchtigen. —

Durch Behandeln mit trockenem Chlorgas bei 100° wird die Bassinsäure zersetzt, und wird in dem Maafse als die Zersetzung fortschreitet dickflüssiger, zuletzt fest und harzig. In dieser gechlorten Bassinsäure sind 10 Aeq. Wasserstoff durch Chlor vertreten; sie ist nach der Formel $HO.C_{36}\left\{\begin{matrix}H_{25}\\Cl_{10}\end{matrix}\right.O_3$ zusammengesetzt. *Fe.*

Bassinsaure Salze. Die Alkalien verbinden sich direct mit der Säure, während die andern Salze leicht aus den alkalischen Salzen durch doppelte Wahlverwandtschaft darzustellen sind.

Bassinsaurer Baryt: $BaO.C_{36}H_{35}O_3$. Dieses Salz wird erhalten, indem man eine Lösung von Chlorbaryum in eine weingeistige Lösung des Kalisalzes tröpfelt; es ist ein halbkrystallinisches, in Alkohol und Aether unlösliches Pulver.

Bassinsaures Kali giebt mit Wasser eine gallertartige Masse, löst sich in Alkohol und in Aether-Weingeist, und krystallisirt beim Abkühlen der warmen Lösungen in feinen, seideglänzenden, fettig anzufühlenden Nadeln.

Bassinsaures Natron. Es hat ganz ein seifenartiges Ansehen, löst sich nur schwierig in warmem Wasser; aus kochendem Alkohol scheidet es sich als gallertartige Masse aus.

---

[1]) Quaterly Journ. of the chem. society. London. Vol. II, p. 231. — Auch in Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 72, S. 268.

[2]) Ibid.

Bassinsaures Silberoxyd: $AgO.C_{36}H_{33}O_3$. Durch Fällen einer alkoholischen Lösung von bassinsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd wird es als eine käseartige Masse erhalten; nach dem Trocknen ist es ein unkrystallinisches, leichtes voluminöses Pulver, das sich am Licht allmälig schwärzt. *Fe.*

Batracholeinsäure[1]) (von *βάτραχος*, Frosch) Froschölsäure. Rossignon erhielt durch Auspressen des Epiploon der Wassersalamander (*Triton*) ein gelbes, ziemlich flüssiges, wie ranziges Nussöl riechendes Oel, welches nach ihm neben etwas Talgsäure und Lipyloxyd etwa 20 Procent eines gelben Fettes (*Glutein*) u. 70 Procent der sogen. Batracholeinsäure enthält. Durch Verseifen und Zersetzen mit Säure erhielt er das, was er als Batracholeinsäure bezeichnet. Die ganze Art der Untersuchung ist zu oberflächlich und die Ausführung zu unvollständig, um einen wirklichen wissenschaftlichen Werth zu haben *Fe.*

*Bdellium. Man unterscheidet zwei Sorten dieses Gummiharzes, afrikanisches und indisches. Jenes kommt nach Perroteb von *Heudelotea Africana*, einem an den Ufern des Senegal wachsenden Strauchs. Es bildet unregelmäfsige, spröde, durchscheinende Stücke von gelblicher oder rothbrauner Farbe und bitterem, balsamischen Geschmack, die der Myrrhe ähnlich riechen, zwischen den Fingern erweichen und sich in Kalilauge vollkommen auflösen. Diese Sorte ist von Pelletier untersucht (Bd. I, S. 710).

Das indische Bdellium soll nach Rogle von *Amyres Agallocha* abstammen. Es bildet ziemlich braune, mit Rindenstücken durchmengte Massen, welche einen starken terpenthinartigen Geruch haben und der Myrrhe ähnlich, bitter und scharf schmecken. Zwischen den Fingern wird es klebrig.

Bley und Diesel haben mehrere Kennzeichen angegeben, wodurch man Bdellium von der sehr ähnlichen Myrrhe soll unterscheiden können. Aechte Myrrhe wird hiernach von Salpetersäure zu einer schmutzig gelben, durchsichtigen Flüssigkeit aufgelöst; indisches Bdellium wird nicht davon aufgelöst, es erweicht blofs und wird weifslich undurchsichtig. Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf die Myrrhe bemerkt man eine vorübergehende violette Färbung; dies ist mit beiden Sorten von Bdellium nicht der Fall. Ein mit Myrrhentinctur und dann mit Salpetersäure befeuchtetes Fliefspapier wird blutroth; Bdellium zeigt eine bräunliche Färbung. Ein durch Schütteln der Myrrhe mit Wasser bereiteter Auszug wird von Bleisalzen stark gefällt, indisches Bdellium trübt sich kaum damit. *Wp.*

Bebeerin, syn. mit Bebirin, s. d.

Bebeerinsäure, syn. mit Bebirusäure, s. d.

Bebirin — Bebeerin[2]) — Eine nicht krystallisirbare orga-

---

[1]) Comptes rendus, T. XIII p. 929. u. Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. 40, S. 316.

[2]) Douglas Maclagan, Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. XXXXVIII, S. 106. — Douglas Maclagan u. Thomas Tilley, Philosoph. Magazin. Journ. of Science. Vol. XXVII, p. 186. — Royal Society of Edinburgh Transactions, vol. XV, part. III. — Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. LV. S. 105. — Journal für prakt. Chemie,

nische Base, im Jahre 1834 von Dr. Rodie in Demarara in der Rinde eines dort wachsenden Baumes entdeckt, welcher von den englischen Colonisten *Sipeeri*, von den holländischen *Bebeeru* genannt wird, der später von Schomburgh als *Nectandra Rodiei* benannt ist. Maclagan untersuchte Rodie's Bebirin genauer und fand 1843, dass dasselbe ein Gemenge von zwei basischen Körpern sey, die er Bebirin und Sipirin nannte; 1845 untersuchten Maclagan und Tilley das Bebirin genauer und gaben dafür die Formel: $C_{35} H_{20} NO_6$, wonach das Bebirin mit dem Morphin nach dessen früherer Formel gleiche Zusammensetznng und gleiches Atomengewicht haben sollte, ohne sonst mit ihm ähnliche Eigenschaften zu haben. Zuletzt ist es Planta gelungen, das Bebirin vollständig zu reinigen, und es ist dann genauer von ihm untersucht.

Formel des Bebirins: $C_{38} H_{21} NO_6$ (Planta).

Der Bebirubaum ist in Demarara einheimisch, das Holz desselben sehr hart und schwer, es kommt zuweilen als Schiffsbauholz unter dem Namen *greenheart* nach England. Die zimmtbraune Rinde des Baumes hat einen bittern und zusammenziehenden Geschmack, sie enthält neben 2,5 Procent der genannten Basen und neben Gerbstoff noch eine eigenthümliche Säure; der Same enthält alle genannten Bestandtheile, aufserdem noch etwa 50 Procent Stärkmehl, was die Ausziehung der Basen und Säuren daraus erschwert.

Um die Alkaloide darzustellen, wird die Rinde mit Schwefelsäure haltendem Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit abgedampft, dann filtrirt und mit Ammoniak gefällt, wodurch sich Bebirin mit Sipirin und Gerbstoff niederschlägt. Der getrocknete Niederschlag wird dann in Wasser mit wenig Säure gelöst und mit Thierkohle entfärbt; die jetzt hellgelbe Lösung giebt mit Ammoniak einen weifslichen Niederschlag, der fast reines Bebirin und Sipirin enthält. — Da durch Behandlung mit Thierkohle immer ein Theil der Base verloren geht, so ist es besser, den zuerst erhaltenen grauen Niederschlag noch feucht mit Bleioxyd oder Kalkhydrat zusammenzureiben, das Gemenge im Wasserbade zu trocknen und mit Alkohol auszuziehen, aus welcher Lösung durch Verdampfen die beiden Basen gemengt erhalten werden. Um sie zu trennen, werden sie zerrieben und wiederholt mit Aether behandelt, bis dieser nichts mehr löst; der Aether nimmt Bebirin auf und läfst das Sipirin ungelöst zurück; beim Verdampfen der Lösung bleibt dann das Bebirin zurück, worauf es nöthigenfalls in Alkohol gelöst und mit Thierkohle entfärbt wird. Es kommt zuweilen auch unreines schwefelsaures Bebirin und Sipirin als Bebirusulphat im Handel vor, die Salze können durch die Behandlung mit Ammoniak und Bleioxyd, Eintrocknen, Behandeln mit Alkohol und Extrahiren der eingedampften Lösung mit Aether, wie oben angegeben, gereinigt und getrennt werden. (Maclagan u. Tilley.)

Das so dargestellte Bebirin ward früher (von Maclagan u. Tilley) als rein untersucht und beschrieben, es enthielt aber noch fremdartige Substanzen, besonders Gerbsäure, es unterscheidet sich von reinem Bebirin dadurch, dass es gelblich ist, sich nicht vollständig in Efsigsäure löfst und, längere Zeit im Wasserbade erhitzt, sich färbt und zuletzt selbst

---

Bd. XXXVII S. 247. — v. Planta, Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. LXXVII (Neue Reihe I) S. 333. — Philosophic. Magazin, IV, Ser. I. p. 14. — Journal für prakt. Chemie Bd. LII. S. 287.

Digitized by Google

schwarzbraun wird, und dann in dem Maaſse an Gewicht zunimmt, wie die Farbe dunkler wird. (v. Planta.)

Um das Bebirin vollständig zu reinigen, wird es in Eſsigsäure gelöst, das Filtrat mit eſsigsaurem Blei vermischt, und nun das Gemenge mit kaustischem Kali gefällt; der mit kaltem Wasser wohl ausgewaschene Niederschlag wird dann mit Aether vollständig ausgezogen; beim Verdampfen der ätherischen Lösung bleibt das Bebirin als ein hellgelber Syrup zurück, der in wenig starkem Alkohol gelöst wird, worauf man die alkoholische Lösung tropfenweise in eine gröſsere Menge Wasser gieſst; dabei scheidet sich dann, wenn das Wasser fortwährend gerührt wird, das reine Bebirin als ein flockiger Niederschlag ab; wird die alkoholische Lösung nicht sehr vorsichtig mit Wasser gemischt, oder wurde das Wasser zu der alkoholischen Lösung gesetzt, so wird das Bebirin als eine zusammengebackene Masse erhalten, die dann nicht vollständig ausgewaschen werden kann.

Das reine Bebirin ist ein vollkommen farb- und geruchloses amorphes Pulver, es ist luftbeständig, und wird beim Reiben electrisch; es löst sich leicht in Alkohol oder Aether, besonders in der Wärme, ist dagegen in Wasser so gut wie unlöslich, so dass beim Mischen einer weingeistigen Lösung mit Wasser kaum eine Spur in Lösung bleibt. Die Lösung von Bebirin schmeckt anhaltend bitter, und reagirt alkalisch. Das bei 120° getrocknete Bebirin schmilzt bei 198°, ohne an Gewicht abzunehmen, zu einer glasigen Masse, in höherer Temperatur wird es zersetzt.

Das Bebirin löst sich in Essigsäure und Salzsäure vollständig auf, und bildet damit lösliche neutrale Salze, die nicht krystallisirbar sind, und deren Lösungen bitter schmecken. Es wird aus seinen Lösungen durch verdünnte Salpetersäure gefällt; durch Kochen mit Salpetersäure wird es in eine gelbe pulvrige, der Pikrinsalpetersäure ähnliche Substanz verwandelt. Durch Erhitzen mit Chromsäure wird es in ein schwarzes Harz verwandelt; mit Kalihydrat erhitzt giebt es kein Chinolin.

Das Bebirin hat grosse Aehnlichkeit mit dem Pelosin (s. d. A.), kann jedoch nicht als identisch damit angesehen werden.

Das chlorwasserstoffsaure Bebirin ist leicht in Wasser löslich, die reinen und kohlensauren Alkalien fällen daraus die Base in weiſsen Flocken, ein Ueberschuss des Fällungsmittels, besonders der kohlensauren Salze, löst den Niederschlag wenig. Auch doppelt kohlensaures und phosphorsaures Natron fällen das Bebirinsalz weiſs; eine nicht zu verdünnte Lösung des salzsauren Bebirins wird ferner durch Jodkalium und Schwefelcyankalium weiſs, durch Jodtinctur kermesbraun, und durch Pikrinsalpetersäure gelb gefällt; Jodsäure färbt die Lösung hellroth, die Farbe wird aber rasch dunkler. Quecksilberchlorid fällt das salzsaure Bebirin weiss, Zusatz von wenig Salzsäure oder Salmiak vermehrt den Niederschlag, gröſsere Mengen vom einen oder andern lösen ihn. Kalium-Quecksilberjodid giebt einen blassgelben in Salzsäure löslichen Niederschlag; Natrium-Iridiumchlorid giebt einen ockerfarbenen, Goldchlorid einen rothbraunen Niederschlag, beide sind in Salzsäure unlöslich.

Wird chlorwasserstoffsaures Bebirin zu einer verdünnten Lösung von Platinchlorid gesetzt, so entsteht ein blassorangegelber durchaus unkrystallinischer Niederschlag, der in Salzsäure unlöslich ist, und bei 120° getrocknet die Zusammensetzung: $C_{38}H_{21}NO_6, HCl + PtCl_2$ hat. Auch Galläpfeltinctur fällt das salzsaure Bebirin weiſs.

Das Bebirin ist als schwefelsaures Salz in unreinem Zustande von

Digitized by Google

Dr. Rodie mit Erfolg als Heilmittel bei Wechselfiebern angewendet; Rodie glaubt sogar, dass es noch wirksamer sey als das Chininsalz; wenn diese Annahme nun auch sich nicht bestätigt hat, so hat es sich doch als wirksam gezeigt. *Fe.*

**Bebirusäure** — Bebirinsäure, Bebeerinsäure[1]). Eine organische Säure, welche in der Rinde und im Samen von Bebiru (*Nectandra Rodiei*) sich neben organischen Basen und Gerbstoff findet; sie ist von Maclagan 1845 entdeckt, aber noch nicht der Elementaranalyse unterworfen.

Man gewinnt diese Säure aus dem wässerigen mit Hülfe von Essigsäure bereiteten Auszug der Rinde oder dem wässerigen Auszug des Samens; nachdem mit Ammoniak die Basen abgeschieden sind, wird die Flüssigkeit mit Barytsalz gefällt, der Niederschlag einige Mal mit Wasser abgewaschen, dann in siedendem Wasser gelöst und daraus umkrystallisirt; das beinahe farblose Salz wird wieder in Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, dieser Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösung im Vacuum abgedampft; man erhält dann eine braune Masse, aus welcher Aether die reine Säure aufnimmt und einen braunen färbenden Stoff zurücklässt. — Beim Verdunsten der Aetherlösung bleibt endlich die Säure als eine weifse krystallinische Masse von Wachsglanz zurück; die Säure zerfliefst bald an der Luft, sie schmilzt bei 150°; bei 200° sublimirt sie in Büscheln von weifsen Nadeln.

Die Bebirusäure giebt mit Kali und Natron zerfliefsliche, in Alkohol lösliche Salze, dieselben fällen die Salze der alkalischen Erden und essigsaures Bleioxyd; das bebirusaure Blei ist etwas löslich in Alkohol. *Fe.*

**Behenmargarinsäure**, s. Behensäure.

***Behenöl**[2]). Die Behennüsse, *Nuces Behen*, die Samen von *Moringa nux Behen Dess.* (*Guilandina Moringa Lin.* oder *Moringa oleifera Lam.*) sind grau, dreikantig, nicht geflügelt; sie haben einen bittern und scharfen Geschmack und wirken purgirend. Diese Nüsse geben durch Auspressen etwa 25 Procent eines dem Olivenöl ähnlichen fetten Oels, weshalb die Bäume vor einigen Jahren in Westindien in gröfster Ausdehnung angepflanzt sind.

Das durch Auspressen gewonnene fette Behenöl ist geruchlos, hat einen süfsen Geschmack und wirkt wie reines Olivenöl; es ist weifs oder schwach gelblich, bei + 15° noch dickflüssig, erst bei 25° wird es ganz flüssig, bei Wintertemperatur ist es fest; es hat ein specif. Gewicht von 0,912; das Oel reagirt neutral, es wird selbst in der Wärme an der Luft nur langsam ranzig und eignet sich deshalb für vielfache Zwecke, besonders zum Hausgebrauch; in Italien dient es zur Ausziehung von wohlriechenden Pflanzenstoffen, in Indien wird es bei Rheumatismen als Einreibungsmittel gebraucht.

---

[1]) Der von Maclagan gewählte Name Bebirinsäure scheint weniger passend, als der von Berzelius in seinem Lehrbuch (Bd. IV, S. 511) angenommene Bebirusäure, da wir keine Ursache haben anzunehmen, dass die Säure aus dem Bebirin gebildet ist.

[2]) Scheikund. Onderzoek. Bd. III, S. 545. — Journal für prakt. Chemie, Bd. 39, S. 51. — Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 64, S. 342 und 346.

Das Oel ist ein Gemenge verschiedener Lipyloxydverbindungen, es wird durch längeres Kochen mit starker Kalilauge vollständig verseift. Aus dem durch Zersetzung der Seife mittelst Salzsäure erhaltenen Gemenge von fetten Säuren lassen sich vier verschiedene Säuren unterscheiden: 1) eine in starkem Weingeist lösliche, in gewöhnlichem Weingeist unlösliche fette Säure, welche bei 83° schmilzt, und nach einer Analyse 81,6 Kohlenstoff und 13,8 Wasserstoff enthält, weiter aber wegen Mangel an Material nicht untersucht ist; 2) eine eigenthümliche der Stearinsäure ähnliche Säure, die Behensäure (s. d. Art.); 3) Margarinsäure, Schmelzpunkt (59°—66°), nach der Zusammensetzung des Hydrats und des Bleisalzes identisch mit der gewöhnlichen Margarinsäure; 4) Oelsäure, welche, nach der von Gottlieb angegebenen Methode gereinigt, unverbunden, wie in dem damit dargestellten Barytsalz die gleiche Zusammensetzung mit der aus Olivenöl und andern Fetten dargestellten Oelsäure zeigt (Voelcker). Ein anderes Behenöl, welches von *Moringa aptera* stammen soll, gab bei der Verseifung vier nicht flüchtige dagegen keine flüchtige fette Säuren, nämlich: gewöhnliche Stearinsäure und gewöhnliche Margarinsäure, und zwei eigenthümliche Säuren, die Behensäure (Behenmargarinsäure), welche aber von der von Voelcker so genannten Säure verschieden ist (s. d. folgenden Art.), und eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige fette Säure, die Moringasäure (s. d. Art.). (Walter.) *Fe.*

**Behensäure.** Mit dem gleichen Namen bezeichnen Voelcker und Walter zwei verschiedene fette Säuren, welche sie aus Behenöl (s. d. Art.) darstellten, der Erstere aus einem Oel von *Moringa oleifera*, Walter aus einem Oel von *Moringa aptera*. Es muss durch weitere Untersuchungen erst aufgeklärt werden, ob beide Oele wirklich von den angegebenen Pflanzen stammten, und ob zwei so nahe stehende Bäume in ihren Samen so verschiedenartige Säuren enthalten. Einstweilen kann man ihren Eigenschaften nach die von Walter untersuchte Behensäure als Behenmargarinsäure von der schwerer schmelzbaren Säure Voelcker's, der Behenstearinsäure unterscheiden.

**Behenmargarinsäure**[1]). In dem Behenöl von *Moringa aptera* neben Moringasäure und gewöhnlicher Stearin- und Margarinsäure von Walter entdeckt.

Formel: $HO.C_{30}H_{29}O_3$.

Durch Verseifung des Oels, Zersetzung der Seife mit Säure und Umkrystallisiren der festen Säuren mit Alkohol erhält man zuletzt die Behensäure in voluminösen warzenförmigen Massen. Die Säure ist nur in geringer Menge in dem Oel enthalten, sie ist weifs, schmilzt constant bei 52°—55°, löst sich leicht in Alkohol, leichter als Margarinsäure, welcher sie sonst in ihren Eigenschaften sehr ähnlich ist.

**Behenmargarinsaures Aethyloxyd:** $C_4H_5O.C_{30}H_{29}O_3$. Durch Einwirkung von Salzsäuregas auf die Lösung der Behensäure in absolutem Weingeist dargestellt, ist krystallinisch, schmilzt schon durch die Handwärme.

---

[1]) Comptes rendus. T. XXII, pag. 143. — Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 60, S. 271.

Digitized by Google

**Behenstearinsäure.** Von Voelcker 1846 im Behenöl entdeckt, eine der Stearinsäure nahe stehende fette Säure.

Formel: $HO.C_{42}H_{41}O_3$ nach Voelcker,
„ $HO.C_{44}H_{43}O_3$ nach Strecker.

Die von Voelcker angestellten Analysen stimmen im Ganzen besser zu der Strecker'schen Formel, weshalb wir dieser den Vorzug geben.

Um aus den fetten Säuren des Behenöls die Behenstearinsäure abzuscheiden, wird das durch Zersetzung der Seife mit Salzsäure erhaltene Gemenge zuerst zwischen Fliefspapier ausgepresst, wobei man auf 100 Thle. Oel 17 Thle. fester fetter Säure erhält, welche aus gewöhnlichem Alkohol krystallisirt wird. Die aus der heifsen Lösung zuerst sich abscheidende Säure wird für sich gesammelt, dann sammelt man diejenigen Säuren aus der Flüssigkeit gesondert, welche vor und diejenige welche nach dem vollständigen Erkalten sich abscheiden; durch 6—8maliges Wiederholen dieses Verfahrens erhält man reine Behenstearinsäure neben gewöhnlicher Margarinsäure. Die Behenstearinsäure ist weifs krystallinisch, sie schmilzt bei 76° und erstarrt bei 70° — 72° zu einer glänzend weifsen, nadelförmig krystallinischen Masse, welche sich zu Pulver reiben lässt, in Alkohol löslich ist und mit der Stearinsäure grofse Aehnlichkeit hat, sich aber durch Schmelzpunkt und Zusammensetzung von ihr unterscheidet.

Behenstearinsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.C_{44}H_{43}O_3$. Man löst die fette Säure in absolutem Weingeist und sättigt die Lösung in der Wärme mit Salzsäuregas. Durch Erwärmen und Schütteln mit Wasser wird die Salzsäure entfernt, wobei die Aetherverbindung sich abscheidet. Der behenstearinsaure Aether ist krystallinisch, fast durchsichtig, er schmilzt bei 48° — 49°, durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung wird er in Behensäure und Alkohol zerlegt.

Behenstearinsaurer Baryt: $BaO.C_{44}H_{43}O_3$. Das durch Fällen des Natronsalzes mit Chlorbaryum erhaltene Salz ist dem stearinsauren Baryt sehr ähnlich.

Behenstearinsaures Bleioxyd: $PbO.C_{44}H_{43}O_3$, entsteht durch Fällen der Natronseife mit essigsaurem Blei in alkoholischer Lösung.

Behenstearinsaures Natron: $NaO.C_{44}H_{43}O_3$. Man verseift die Säure mit überschüssigem kohlensauren Natron, verdampft die Lösung zur Trockne und trennt die Natronseife vom kohlensauren Natron durch absoluten Alkohol, worauf die alkoholische Lösung im Wasserbade eingetrocknet wird. Das Natronsalz ist in Wasser und Weingeist löslich; die alkoholische Lösung erstarrt nach einiger Zeit zu einer Gallerte, aus welcher (nicht bei längerem Stehen wie bei der gewöhnlichen Stearinsäure, sondern erst) bei Zusatz von mehr Weingeist sich das Salz in krystallinischen Körnern abscheidet. *Fe.*

## Behenstearinsäure, s. Behensäure.

**Belladonnin** ist ein noch problematisches Alkaloid, dessen Existenz Brandes in den Blättern der *Belladonna* glaubte nachgewiesen zu haben; später will Luebekind es dargestellt haben, indem er die Blätter mit kaustischem Kali destillirte, das Destillat mit Platinchlorid

versetzte, wobei ein weifser, in Ammoniak löslicher Niederschlag entstanden seyn soll, der mit kohlensaurem Kali destillirt ein weifses Sublimat gab, welches nach Luebekind ein Alkaloid, das Belladonnin ist. Die Untersuchung ist so mangelhaft, dass sich aus derselben durchaus nicht auf die Existenz von einem eigenthümlichen Alkaloïd schliefsen lässt. *Fe.*

Belugenstein ist der Name gewisser Concretionen, die früher als Medicament sehr geschätzt waren und nach Pallas sich in den erweichten Uretheren und in der Cloake des Hausens (*Accipense Huso*, Russisch *bjäluga*) finden. Sie sind gewöhnlich flach eiförmig, im Mittelpunkte zuweilen etwas eingedrückt. Die Gröfse variirt bis zu der eines Hühnereies. Die Oberfläche ist glatt und gelblich weifs. Auf dem Bruche bemerkt man eine krystallinische Structur und strahlige nach der Peripherie zugehende Nadeln, welche durch concentrische Ringe unterbrochen sind.

Klaproth fand darin phosphorsauren Kalk 71,5 Proc., Wasser und Eiweifs 26,0 Proc., Gyps 0,5 Proc. Wöhler[1]) hat Klaproth's Analyse bestätigt. Er fand in einem Stücke desselben Steins aufser etwas organischer Substanz phosphorsauren Kalk 73,0 Proc., Wasser 26,26 Proc. Spätere Analysen von Taylor stimmen hiermit überein. *Wp.*

*Benzamid[2]). Nach Schwarz lässt sich das Benzamid durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von Benzoeäther mit Ammoniak, analog der Bildungsweise des Oxamids u. a., nicht erhalten; auch als die alkoholische Lösung mit trockenem Ammoniakgas gesättigt und dann in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre auf 100° erhitzt war, hatte sich keine Spur von Benzamid gebildet. Nach Malaguti, Dumas und Leblanc lässt sich dagegen benzoesaures Aethyloxyd durch Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 100° leicht in Benzamid verwandeln.

Nitrobenzamid, i. e. Benzamid, worin 1 Aeq. H durch 1 Aeq. $NO_4$ vertreten ist; von Field entdeckt.

Formel: $C_{14}H_6N_2O_6 = \left(C_{12}\begin{cases}H_4\\NO_4\end{cases}\right)C_2\begin{cases}O_2\\NH_2\end{cases}$

Das Nitrobenzamid entsteht aus dem nitrobenoezsauren Ammoniumoxyd durch Verlust von 2 Aeq. Wasser, wenn man dasselbe längere Zeit geschmolzen erhält. Es bleibt dabei als eine im Wasser und kalten Ammoniak unlösliche Substanz zurück, welche aus heifsem Wasser in schönen gelben Nadeln von obiger Zusammensetzung krystallisirt. Die Darstellung gelingt nicht immer, da das nitrobenzoesaure Ammoniak zuweilen durch nicht ermittelte Umstände beim Erhitzen explodirt (Field).

Chancel hat diesen Körper in gröfserer Menge durch Zersetzung von Nitrobenzoeäther mit Ammoniak erhalten. Man mischt, nach ihm, eine Auflösung von Nitrobenzoeäther in ziemlich viel Alkohol mit wässerigem Ammoniak, wovon man jedoch nur so viel zusetzt, dass kein Aether abgeschieden wird, und überlässt die Mischung sich selbst in

---

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 51, S. 437.

[2]) Schwarz, Annalen der Chemie. Bd. 75. S. 195. — Dumas, Comptes rendus T. XXV, p. 734. — Field, Annalen der Chemie. Bd. 65, S. 54. — Chancel, Comptes rendus par Laurent et Gerhardt. 1849. p. 177 ff.

einem verschlossenen Gefäfs. Die Zersetzung ist beendet, wenn eine Probe der Flüssigkeit durch Zusatz von viel Wasser nicht mehr getrübt wird. Sie wird durch gelindes Erwärmen bedeutend beschleunigt, bedarf aber dann zur Vollendung auch wenigstens 8 bis 10 Tage. Wird alsdann die Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft, so erstarrt der das Nitrobenzamid enthaltende Rückstand beim Erkalten zur krystallinischen Masse, welche man durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol leicht rein erhält.

Das Nitrobenzamid ist in kaltem Wasser nur wenig, in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich. In Alkohol, Aether und Holzgeist löst es sich leicht und krystallisirt daraus beim freiwilligen Verdunsten in schönen Nadeln. Es schmilzt über 100° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Concentrirte Kalilösung verwandelt es beim Kochen in nitrobenzoesaures Kali und Ammoniak.

Durch Schwefelammonium erleidet es eine ähnliche Metamorphose, wie die Nitrobenzoesäure (s. d. unter Benzoesäure). Jedoch bildet sich dabei nicht das der Amidobenzoesäure zugehörende Amidobenzamid, sondern wahrscheinlich in Folge einer Umlagerung der Elemente eine isomere Verbindung mit basischen Eigenschaften, das Carbanilamid (Anilinharnstoff), s. d. S. 220. *H. K.*

Benzamil. Von Laurent entdeckt, und dadurch erhalten, dass er rohes Bittermandelöl, mit Kali versetzt, zum Theil abdestillirte und den Rückstand, in Aether-Weingeist gelöst, mit Ammoniak behandelte (s. d. Art. Bittermandelöl, Verwandlungen durch Ammoniak, im Supplement). *Fe.*

Benzaminsäure, syn. mit Amidobenzoesäure, s. Benzoesäure, Substitutionsproducte.

Benzanilid, s. Anilide. S. 225.

Benzenazotür nennt Laurent das Hydrobenzamid. *Fe.*

Benzenoxycyanür, (Laurent) s. Benzoylwasserstoff, Verwandl. durch Kalihydrat und Blausäure.

Benzensulfazotür, syn. mit Sulfazobenzoylwasserstoff, s. d. unter Benzoylwasserstoff, Verwandlungen durch Schwefelammonium.

Benzensulfür, syn. mit Benzoylsulfhydrat, (s. d. Art. unter Benzoylwasserstoff, Verwandlungen durch Schwefelammonium, im Suppl.). *Fe.*

Benzhydramid[1]). (S. Bd. I, S. 727.) — Aeltere Formel: $C_{21}H_9N$. — Neuere Formel: $C_{22}H_9NO$ oder $C_{44}H_{18}N_2O_2$ (Laurent und Gerhardt).

Nach der Ansicht der genannten Chemiker entsteht diese Verbindung, indem 3 Aeq. Benzoylwasserstoff, 1 Aeq. trockenes Ammoniak und

[1]) Comptes rendus des trav. de ch. par Laurent et Gerhardt, Avril 1850, p. 114.

1 Aeq. Cyanwasserstoff auf einander wirken; es bilden sich 4 Aeq. Wasser neben 1 Aeq. Benzhydramid:

$$\underbrace{3\,(C_{14}H_6O_2)}_{\text{Benzoylwasserstoff}} + NH_3 + C_2NH = \underbrace{C_{44}H_{18}N_2O_2}_{\text{Benzhydramid.}} + 4\,HO.$$

Auf 100° erwärmtes Bittermandelöl wird mit trockenem Ammoniakgas gesättigt, dann in einem Gemenge von Alkohol und Aether gelöst, und nun einige Tage hingestellt. Es bilden sich alsdann Krystalle, die beim Lösen in siedendem Alkohol ein weifses Pulver, Benzoylazotid, (s. d. Art.) zurücklassen, während aus der alkoholischen Lösung beim freiwilligen Verdampfen sich kleine nadelförmige Krystalle abscheiden, die mit Oeltröpfchen gemengt sind; sie werden daher zuerst mit kaltem Weingeist haltenden Aether abgewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Diese Krystalle haben alle Eigenschaften des früher auf andere Weise von Laurent dargestellten Benzhydramids. Die Differenz in der Zusammensetzung soll daher rühren, dass die früher erhaltene Substanz nicht ganz rein war.

Das Benzhydramid ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol oder Aether. Aus einer siedend gesättigten Lösung scheidet es sich beim Erkalten nicht in Krystallen, sondern als eine harzartige Masse ab.

Durch verdünnte Säuren wird es beim Kochen zersetzt, wobei sich Blausäure, Benzoylwasserstoff und Ammoniaksalz bildet. Bei der trockenen Destillation entwickelt sich Blausäure, und es destillirt eine zähe Substanz, welche im Retortenhals krystallisirt; in der Retorte bleibt wenig Kohle zurück. *Fe.*

**Benzhydrocyanid**, (Gerhardt) s. **Bittermandelöl, Verwandlungen durch Kalihydrat und Blausäure.**

**Benzhydrol**[1]). Ein Stearopten des Cassiaoels, von Rochleder und Hlasiwetz 1850 untersucht. Die empirische Zusammensetzung ist: $C_{28}H_{15}O_5$.

Das rohe Stearopten, so wie es sich aus Cassiaoel absetzt, ist krystallisch weifs gefärbt und riecht nach Zimmtöl. Aus wasserfreiem Alkohol umkrystallisirt und zwischen Papier abgepresst, wird es in stark glänzenden, farblosen und geruchlosen, spröden Blättern erhalten. Es ist löslich in Alkohol, für sich leicht schmelzbar zu einem Oel von starkem Lichtbrechungsvermögen. Beim Erhitzen wird es bald gelb; in einer Retorte schwach erhitzt, zieht es sich an den Wänden in die Höhe und destillirt so, ohne ins Sinken zu kommen, über. Das Destillat ist gelb gefärbt, es erstarrt zu gelben krystallinischen Blättchen.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Benzhydrol mit gelber Farbe, durch Wasser wird es aus der Lösung gefällt.

Durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure wird das Benzhydrol in ein gelbes Oel verwandelt; durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure in der Wärme wird es oxydirt und gelöst, die Lösung giebt beim Eindampfen eine Nitrosäure in gelben Krystallen, die mit kaltem Wasser

---

[1]) Berichte der Akad. d. Wissensch. zu Wien; Math. Phys. Kl. Juni 1850. S. 1, des Pharm. Centralbl. für 1851 S. 46.

abgewaschen, und aus siedendem Wasser umkrystallisirt, farblos erhalten werden. Diese Säure hat die empirische Formel: $C_{28}H_{14}N_2O_{20}$, sie hat in einzelnen Reactionen Aehnlichkeit mit der Benzoesalpetersäure. Durch Einwirkung von Kali und Luft auf das Benzhydrol entsteht ein klebendes Harz und ein ölartiger Körper, welcher letztere in gröfserer Menge erhalten wird, wenn Benzhydrol mit Kalilauge in einem Destillirapparat gekocht wird, es geht dann ölhaltiges Wasser gemengt mit einem hellgelben in Wasser untersinkendem Oel über; das Destillat wird nochmals über Kalilauge destillirt, und dann das ölartige Destillat über Chlorcalcium getrocknet. Dieses Oel zeigt den Geruch einer süfsen Mandel-Emulsion. Seine Zusammensetzung wird durch die empirische Formel: $C_{42}H_{22}O_{11}$ oder vielleicht besser $C_{56}H_{28}O_{15}$ d. i. $2(C_{28}H_{14}) + O_{15}$ ausgedrückt. Es fragt sich, ob das Product nicht ein Gemenge verschiedener Oxyde ist.

Welche Beziehung zwischen diesem Benzhydrol und dem Benzoylwasserstoff stattfindet, ob sich das Oel aus dem Stearopten erhalten lässt, ist nicht ermittelt. *Fe.*

*Benzid. Das von Mitscherlich Benzid genannte hypothetische Radical des Sulfobenzids, Nitrobenzids, der Benziduntersch wefelsäure u. a. von der Zusammensetzung: $C_{12}H_5$ ist isomer und wahrscheinlich identisch mit dem Radical des Phenyloxydhydrats, und präexistirt, wie es scheint, als Paarling im Radical der Benzoesäure: $(C_{12}H_5)\overset{\cdot}{C}_2$, so wie in Verbindung mit Wasserstoff im Benzol: $(C_{12}H_5)\overset{\cdot}{H}$ s. unten Benzol und Benzoyl. *H. K.*

Benzidam, syn. mit Anilin s. d.

Benzidin. Organische Salzbase, entdeckt von Zinin. Formel: $C_{12}H_6N$.

Dieser Körper bildet sich durch die Einwirkung der Schwefelwasserstoffsäure auf Azobenzid (s. d.).

$$\underbrace{C_{12}H_5N}_{\text{Azobenzol}} + HS = \underbrace{C_{12}H_6N}_{\text{Benzidin.}} + S.$$

Die gelbe Lösung des Azobenzids in alkoholischem Ammoniak entfärbt sich zuerst unter dem Einflusse des Schwefelwasserstoffs und wird alsdann dunkelbraun. Erhitzt man jetzt, so scheidet sich eine Menge Schwefel aus und die filtrirte Lösung setzt beim Erkalten silberglänzende Blättchen von Benzidin ab. Um die Base rein zu erhalten, löst man die Krystalle in siedendem Weingeist und fällt das beinahe unlösliche Sulphat mittelst verdünnter Schwefelsäure. Dieses Salz wird mit Alkohol gewaschen und durch siedendes Ammoniak zerlegt, worauf das Benzidin beim Erkalten vollkommen rein herauskrystallisirt.

Das reine Benzidin bildet blättrige Krystalle von Silberglanz, welche wenig in kaltem, sehr löslich in heifsem Wasser sind, eben so in Alkohol und Aether. Die Lösungen schmecken bitter und brennend, sind aber geruchlos. Der Schmelzpunkt des Benzidin liegt bei 108°, die geschmolzene Base erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Die Base lässt sich nicht verflüchtigen, ohne dass sich ein Theil zerlegt, unter Bildung brauner harzartiger, nicht weiter untersuchter Producte.

Das Benzidin bildet mit den Säuren wohl krystallisirbare Salze, aus denen die Base durch die Alkalien wieder abgeschieden wird.

Zinin[1]) hat das schwefelsaure, das salpetersaure, das oxalsaure und chlorwasserstoffsaure Salz, so wie das Platindoppelsalz analysirt.

Schwefelsaures Benzidin: $C_{12}H_6N, HO.SO_3$. Dieses Salz fällt als weifses Pulver auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu einer concentrirten Lösung von reinem Benzidin nieder. Bei Anwendung von verdünnten Lösungen erhält man es in Gestalt silberglänzender Krystallschuppen. Es ist das unlöslichste der Benzidinsalze; Alkohol und selbst siedendes Wasser lösen kaum eine Spur davon.

Salpetersaures Benzidin: $C_{12}H_6N, HO.NO_5$, wird durch Auflösen der Base in verdünnter Salpetersäure erhalten. Die Lösung liefert beim Erkalten oder Abdampfen vierseitige luftbeständige Tafeln.

Oxalsaures Benzidin: $C_{12}H_6N, HO.C_2O_3$. Krystallinisches Pulver, welches sich nur wenig in Wasser und Weingeist auflöst.

Chlorwasserstoffsaures Benzidin: $C_{12}H_6N, HCl$. Die Lösung der Base in Chlorwasserstoffsäure liefert silberglänzende, kleine rhombische Tafeln, welche in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich sind.

Das Platinsalz: $C_{12}H_6N, HCl.PtCl_2$, fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes nieder. Gelber, glänzender krystallinischer Niederschlag, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Aufserdem erwähnt Zinin, dass ein phosphorsaures Salz existirt; das essigsaure, das benzoësaure und weinsaure Salz krystallisiren. Ersteres ist beinahe unlöslich in Wasser, die drei letzteren sind leicht löslich. — Auch ein krystallisirendes Doppelsalz, durch Vermischen von chlorwasserstoffsaurem Benzidin mit Sublimat erhalten, ist von Zinin angeführt worden.

Die Zersetzungsproducte des Benzidin sind bis jetzt nur wenig studirt.

Salpetersäure löst die Base unter Entwickelung rother Dämpfe; die braunrothe Lösung lässt auf Zusatz von Wasser rothbraune Flocken fallen, welche in Alkohol schwer löslich sind. Die Mutterlauge dieser Flocken färbt sich mit wenig Ammoniak blutroth, mit einem Ueberschuss entsteht ein brauner Niederschlag.

Behandelt man das Benzidin oder eins seiner Salze in wässeriger oder alkoholischer Lösung mit Chlor, so nimmt die Flüssigkeit eine ephemere indigoblaue Farbe an, die schnell in rothbraun übergeht; nach einiger Zeit scheidet sich in beträchtlicher Menge ein zinnoberrothes krystallinisches Pulver aus, welches in Alkohol löslich, unlöslich in Wasser ist. Die Zusammensetzung dieses Körpers ist noch nicht untersucht.

*H.*

*Benzil (Benzoyl, *Sousoxyde de stilbèse*) (s. d. Bd. I, S. 728). Product der Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure oder von schmelzendem Kalihydrat auf Benzoin. Formel: $C_{14}H_5O_2$ oder nach Laurent $C_{28}H_{10}O_4$.

Ein dem Benzil isomerer, aber damit nicht identischer Körper, wird durch trockene Destillation des benzoësauren Kupferoxyds erhalten, er unterscheidet sich vom Benzil wesentlich durch sein Verhalten gegen schmelzendes Kalihydrat oder weingeistige Kalilösung, wodurch benzoesaures Salz gebildet wird (Ettling, Stenhouse).

---

[1]) Journal für prakt. Chemie Bd. 36, S. 93.

Verwandlungen des Benzils. 1) Durch Blausäure entsteht aus einer weingeistigen Benzillösung Cyanwasserstoffbenzil (Zinin, s. Bd. I, S. 729).

2) Durch Ammoniak. Durch Einwirkung von Ammoniak auf eine weingeistige Lösung von Benzil entstehen, je nach der Concentration der Flüssigkeit, ihrer Temperatur und der Dauer der Einwirkung, sehr verschiedene Producte: Benzoylazotid (s. d. Art.), Stilbazid (s. beim Bittermandelöl, Verwandlungen), und andere hier näher anzuführende.

Wird wässeriges Ammoniak mit einer ziemlich concentrirten heifsen Benzillösung vermischt, so bildet sich eine krystallinische Verbindung, das Azobenzil = $C_{42} H_{15} N O_2$ (Zinin, Bd. I, S. 728), oder nach Laurent = $C_{84} H_{30} N_2 O_2$ [1]).

Durch Einwirkung von Ammoniakgas auf eine warme Lösung von Benzil in absolutem Alkohol entstehen verschiedene Producte, welche sich zum Theil abscheiden. Wird die ganze Flüssigkeit mit dem abgeschiedenen Bodensatz zum Sieden erhitzt, so bleibt beim Filtriren der heifsen Flüssigkeit Imabenzil auf dem Filter; aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten seideglänzende Nadeln von Benzilimid, gemengt mit gröberen Krystallen von Benzilam. Beim freiwilligen Verdunsten des Filtrats bilden sich Krystalle von Benzilam mit wenig Benzilimid gemengt, und in der Mutterlauge bleibt etwas Benzilam und ein in Weingeist sehr lösliches Oel zurück (Laurent).

Das Imabenzil wird durch Waschen mit Aether gereinigt.

Seine Formel ist $C_{28} H_{11} N O_2$. Es ist aus 2 Aeq. Benzil ($C_{28} H_{10} O_4$) und 1 Aeq. Ammoniak unter Abscheidung von 2 Aeq. Wasser gebildet.

Das Imabenzil ist ein weifses, geruch- und geschmackloses Pulver, es ist kaum löslich in siedendem Weingeist oder Aether, beim Erkalten der Lösungen scheidet es sich in mikroskopischen, geraden, rhombischen Prismen ab. Es schmilzt bei 140°, wird aber dabei zersetzt und krystallisirt nicht mehr beim Erkalten; es destillirt ohne merkbaren Rückstand und ohne Bildung gasförmiger Producte. Von Salpetersäure wird das Imabenzil schnell zersetzt und in ein krystallisirbares Oel verwandelt, welches aus der Lösung in Weingeist krystallisirt. — In Schwefelsäure löst sich das Imabenzil bei schwachem Erwärmen, Wasser fällt Benzilam aus der Lösung. Salzsäure ist ohne Wirkung darauf, ebenso auch Ammoniak. Eine weingeistige Kalilösung verwandelt es beim Kochen in das isomere Benzilim oder Benzilimid, welches Laurent entdeckte und welches nach ihm die Formel: $C_{56} H_{22} N_2 O_4$ hat.

Man erhält diesen Körper auch rein, wenn man das unreine, durch Einwirkung von Ammoniak auf Benzil erhaltene Benzilim wiederholt aus Weingeist krystallisirt. Es bildet seideglänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln, die in Weingeist und Aether ziemlich löslich sind. Bei 130° schmilzt es und erstarrt dann erst bei gewöhnlicher Temperatur; es destillirt vollständig über, das Destillat löst sich leicht in Aether.

Gegen Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure verhält es sich wie das Imabenzil. Durch siedende Kalilösung wird es nicht verändert.

Das Benzilam ward zuerst von Laurent dargestellt, seine Formel ist: $C_{28} H_9 N$, oder nach Laurent's späterer Angabe: $C_{56} H_{20} N_2 O$,

---

[1]) Comptes rendus de l'académie, T. XIX, pag. 572.

welche Formel mit seiner früher publicirten Analyse durchaus nicht übereinstimmt.

Das Benzilam entsteht direct durch Behandlung von Benzil mit Ammoniak, oder durch Auflösung von Imabenzil oder Benzilim in Schwefelsäure. Zu seiner Darstellung nimmt man das Gemenge von Imabenzil, Benzilam und Benzilim, wie es durch Einwirkung von Ammoniak auf Benzil erhalten wird, löst es in Schwefelsäure und zersetzt diese Lösung mit Wasser; es scheidet sich alsdann ein Oel ab, das alsbald krystallinisch erstarrt. Dieser Körper wird zuerst mit Wasser gewaschen, dann mit wenig Alkohol abgespült und nun in Aether-Weingeist gelöst. Beim freiwilligen Verdampfen erhält man das Benzilam in farblosen Prismen, die bei oberflächlichem Ansehen für Benzil gehalten werden können. Das Benzilam ist leicht in Weingeist oder Aether löslich, es schmilzt bei 101°; wenn es nicht vollständig geschmolzen war, so erstarrt es krystallinisch; war es vollständig geschmolzen, so wird es erst bei der gewöhnlichen Temperatur wieder fest, bleibt aber durchsichtig; wenn man es dann wieder gelinde erwärmt, so wird es krystallinisch. Bei höherer Temperatur destillirt es ohne Veränderung. Durch Schwefelsäure wird es ohne Zersetzung gelöst, Wasser scheidet es aus der Lösung wieder ab.

Salpetersäure zersetzt es, und giebt wie beim Imabenzil ein beim Erkalten krystallisirendes Oel. — Eine siedende weingeistige Kalilösung wirkt auf Benzilam nicht ein. — Die Bildung des Benzilam nach der ältern Formel erklärt sich leicht durch die Annahme, dass die Schwefelsäure dem Imabenzil oder Benzilim 2 Aeq. Wasser entziehe. Nach der neueren Formel ist die Umsetzung viel weniger einfach, denn danach würden 10 Aeq. Imabenzil (enthaltend 280 Aeq. C) sich zerlegen in 4 Aeq. Benzilam, 4 Aeq. Benzoësäure und 2 Aeq. Ammoniak. Diese letztern Producte sind nicht, als unter den Zersetzungsproducten nachgewiesen, angeführt.

3) Durch Schwefelwasserstoff. Wird Benzil mit Schwefelwasserstoff behandelt, so bildet sich unter Absatz von Schwefel ein gelbes dickflüssiges Oel von Knoblauchgeruch; dasselbe wird leicht und in gröfserer Menge erhalten, wenn man die alkoholische Lösung von Schwefelammonium mit Benzil destillirt.

4) Durch Schwefelammonium. Bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Benzil bilden sich zwei oder drei verschiedene Producte, von denen bis jetzt nur eins rein dargestellt ist, das

Hydrobenzil, von Zinin entdeckt. Formel: $C_{14} H_6 O$.

Seine Darstellungsweise ist nicht näher angegeben. Das Hydrobenzil ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol oder Aether, es scheidet sich aus diesen Lösungen in weifsen krystallinischen concav-convexen Linsen, schmeckt süfslich beifsend, riecht dem Bittermandelöl ähnlich. Es schmilzt bei 47°, erstarrt bei 42° krystallinisch. Salzsäurehaltiger Weingeist löst das Hydrobenzil ohne Veränderung, eben so concentrirte Schwefelsäure, aus der letzteren Lösung wird es durch Wasser gefällt; Chlor zersetzt selbst das geschmolzene Hydrobenzil sehr schwer. Salpetersäure löst es mit rother Farbe, beim Kochen bildet sich eine gelbe harzartige Masse. Eine weingeistige Kalilösung löst das Hydrobenzil, scheint aber selbst beim Kochen und Abdampfen keine merkbare Veränderung zu bewirken.

5) Durch schmelzendes Kalihydrat, leichter durch eine siedende weingeistige Kalilösung wird das Benzil in Benzilsäure, Ben-

zilinsäure, Stilbilsäure[1]) (*Acide stilbique*): $HO.C_{28}H_{11}O_3$ (s. Bd. I, S. 729) verwandelt. *Fe.*

Benzilam. Ein von Laurent entdecktes Zersetzungsproduct, welches bei der Behandlung von Benzil mit Ammoniak, oder durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Imabenzil oder Benzilim entsteht (s. unter Benzil, Verwandlungen durch Ammoniak, S. 487). *Fe.*

Benzilchlorür, s. Benzilsäure.

Benzilim oder Benzilimid entsteht aus dem isomeren Imabenzil durch Einwirkung einer weingeistigen Kalilösung (s. Benzil, Verwandlungen durch Ammoniak, S. 487). *Fe.*

Benzilimsäure, syn. mit Benzilsäure.

*Benzilsäure. Das durch trockene Destillation der Benzilsäure erhaltene rothe Oel ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, und lässt sich ohne Zersetzung destilliren. Durch Schwefelsäure oder Salzsäure wird es nicht verändert, durch Einwirkung von Salpetersäure, von Kali oder Ammoniak verschwindet die rothe Farbe.

Durch Phosphorchlorid wird die Benzilsäure in der Wärme leicht zersetzt, wobei sich neben Phosphoroxychlorid Benzilchlorür: $C_{28}H_{11}ClO_4$ bildet, d. i. wasserfreie Benzilsäure, in der 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Chlor ersetzt ist. — Das Benzilchlorür ist eine farblose schwere Flüssigkeit, welche bei 270° siedet, und an feuchter Luft sich in Salzsäure und Benzilsäure zersetzt; die gleichen Producte bilden sich bei der Zersetzung durch Kalilauge. — Ammoniak und Anilin bilden mit dem Benzilchlorür nicht weiter untersuchte Verbindungen (Cahours)[2]). *Fe.*

Benziminsäure ist eine nur wenig untersuchte Säure, welche Laurent durch Einwirkung von Ammoniak auf eine weingeistige Lösung von reinem Bittermandelöl erhielt (s. Benzoylwasserstoff, Verwandlungen durch Ammoniak, im Suppl.). *Fe.*

Benznitranisidid, s. Anisidide. S. 284.

*Benzoe[3]). (Vergl. Bd. I, pag. 731.) E. Kopp hat bei der Analyse des Benzoe folgende Resultate erhalten:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Benzoesäure | 14,0 | 14,5 |
| Alphaharz | 52,0 | 48,0 |
| Betaharz | 25,0 | 28,0 |
| Gammaharz | 3,0 | 3,5 |
| Braunes Harz | 0,8 | 0,5 |
| Unreinigkeiten | 5,2 | 5,5. |

[1]) Berzelius bezeichnet das Benzoylhydrat von Laurent als Stilbilsäure.

[2]) Annales de Chimie et de Phys. [3] T. XXIII, pag. 350, u. Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 70, S. 25.

[3]) Comptes rendus. T. XIX. p. 1269.

Dies stimmt mit den früheren Untersuchungen von Unverdorben und Stoltze, nur dass diese das braune Harz nicht fanden, welches sich mit der Zeit aus der Auflösung des Alphaharzes in Aether absetzt.

Bei vorsichtig geleiteter trockener Destillation der von der Benzoesäure befreiten Benzoeharze erhält man eine feste Substanz, die wahrscheinlich der Riechstoff der Benzoe ist, und ein anfangs eisenrothes, später dunkler gefärbtes Destillat, in dem Benzoesäure aufgelöst enthalten ist. Zieht man letztere mit einer schwachen Alkalilösung aus, so bleibt ein Oel zurück, welches sich wie Phenyloxydhydrat verhält.

Salpetersäure bildet aus den Benzoeharzen bei lange fortgesetzter Einwirkung Blausäure, Bittermandelöl und Benzoesäure. Der Rückstand in der Retorte giebt mit kochendem Wasser eine Lösung, welche beim Erkalten ein gelbes amorphes Pulver fallen lässt, während Pikrinsalpetersäure aufgelöst bleibt. Zur Trennung dieser beiden Körper sättigt man das Gemenge mit kohlensaurem Kali und lässt krystallisiren. Das picrinsalpetersaure Salz schiefst zuerst an und aus der concentrirten Mutterlauge erhält man durch Zusatz von Säure noch mehr von jenem gelben Körper. Durch wiederholtes Auflösen und Fällen wird derselbe endlich ganz weifs. Er ist unkrystallisirbar, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether und neutralisirt die Alkalien, damit unkrystallisirbare Salze gebend. Beim Erhitzen in einer Retorte schmilzt er, bedeckt sich mit krystallinischen Schuppen und geht in Benzoesäure über, die sich sublimiren lässt.

Chromsäure giebt mit den Benzoeharzen Bittermandelöl, Benzoesäure, Kohlensäure und Ameisensäure; Schwefelsäure löst dieselben mit carmoisinrother Farbe auf. Aus dieser Auflösung schlägt Wasser den gröfsten Theil des Harzes nieder und durch Sättigung der Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk erhält man ein auflösliches Kalksalz. *Wp.*

## Benzoen, syn. mit Toluol s. d.

**Benzoeresinsäure** hat E. Kopp eine Säure genannt, welche bei der Destillation des Benzoeharzes mit Salpetersäure nebst Picrinsalpetersäure in der Retorte zurückbleibt. Wird der Rückstand in kohlensaurem Kali gelöst, und darauf die durch Auskrystallisiren des picrinsalpetersauren Kalis erhaltene Mutterlauge mit Salzsäure versetzt, so fällt die Benzoeresinsäure als ein amorphes, gelblich weifses Pulver nieder. Dieselbe hat einen stechenden, schwach sauren Geschmack, schmilzt bei 120° und sublimirt darüber unter theilweiser Zersetzung in glänzend weifsen Krystallblättchen. Sie ist in Wasser schwierig, in Alkohol und Aether leicht löslich; auch in Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure löst sie sich unzersetzt auf und wird daraus durch Wasser zum gröfsten Theile wieder gefällt. Entzündet brennt sie mit rother, rufsender Flamme.

Mit den Alkalien bildet sie gelb gefärbte Salze. Nur das Kalisalz kann krystallisirt erhalten werden. Die Verbindungen der Säure mit den Erden und Metalloxyden sind unlöslich und durch doppelte Zersetzung des Kalisalzes leicht zu erhalten.

Die Zusammensetzung der Benzoeresinsäure ist nicht ermittelt.

*H. K.*

***Benzoesalpetersäure**, s. Benzoesäure, Substitutionsproducte.

*Benzoesäure[1]). Nach Deville ist die Benzoesäure sowohl in freier Form, wie auch als Benzoeäther im Tolubalsam enthalten. Stenhouse hat dasselbe neben Zimmtsäure im Acaroidharz (s. d.) und Jahn im Guajacholz gefunden. — Sie ist ferner von Schlieper als Zersetzungsproduct des Leims durch Chromsäure, so wie von Guckelberger unter den zahlreichen Oxydationsproducten des Käsestoffs, wenn man denselben mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt, nachgewiesen. Nach Simon entsteht Benzoesäure neben Nitrostyrol durch Einwirkung von Salpetersäure auf Styrol, was von Blyth und Hofmann bestätigt ist. Gleichfalls ist das von Proust beobachtete Vorkommen der Benzoesäure im gefaulten Harn von Liebig bestätigt. — Wird Hippursäure in kochender Salzsäure gelöst, und anhaltend, etwa $^1/_2$ Stunde lang, damit gekocht, so krystallisirt beim Erkalten Benzoesäure aus und in der Flüssigkeit befindet sich Glycocoll. Die Hippursäure zerlegt sich hierbei unter Assimilation der Elemente von 2 Aeq. Wasser gerade auf in 1 Aeq. Benzoesäure und 1 Aeq. Glycocoll (Dessaignes):

$$\underbrace{C_{18}H_9NO_6}_{\text{Hippursäure}} + 2HO = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoesäure}} + \underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycocoll.}}$$

Zur Darstellung der Benzoesäure aus Benzoeharz sind aufser den Bd. I. S. 733 angegebenen noch folgende Methoden vorgeschlagen. Nach Stenhouse[2]) soll man gleiche Gewichtstheile fein gepulvertes Benzoeharz und Kalkhydrat innig mischen, und die Masse so lange wiederholt mit Wasser auskochen, als sich noch benzoesaurer Kalk auflöst. Die filtrirte Auflösung, bis auf $^1/_6$ ihres Volumens eingedampft, wird zur Zerstörung des Farbstoffs mit einer concentrirten Chlorkalklösung versetzt, dann zum Sieden gebracht, und ein geringer Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt. Das Sieden wird so lange fortgesetzt, bis alles freie Chlor entwichen ist. Die Benzoesäure scheidet sich dann beim Abkühlen in beinahe farblosen Krystallen ab. Die gewöhnlich noch beigemengte geringe Quantität einer harzartigen Substanz lässt sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kleinen Mengen siedenden Wassers und die letzte Spur färbender Materie leicht durch ein wenig Thierkole entfernen. — Nach Wöhler[3]) löst man gepulverte Benzoe in dem gleichen Volumen höchst rectificirten kochenden Alkohol, vermischt die Lösung noch heifs nach und nach mit so viel rauchender Salzsäure, dass das Harz gefällt zu werden beginnt, und unterwirft die Masse der Destillation. Die Benzoesäure verwandelt sich dabei in Benzoeäther und geht als solcher, zum gröfsten Theile in dem alkoholischen Destillat gelöst, in die Vorlage über. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, als es die Consistenz der Masse zulässt. Man lässt dann etwas abkühlen, gieſst heifses Wasser hinzu, und destillirt von Neuem, so lange noch Benzoeäther übergeht. Das im Destillationsgefäfse zurückbleibende Wasser gieſst man siedend-

[1]) Deville, Ann. de Chim. et de Phys. [3] Tom. III. p. 155 ff. Auch in Annalen der Chemie, Bd. 44. S, 304. — Stenhouse, Annalen der Chemie, Bd. 57, S. 84. — Jahn, Archiv der Pharmacie, Bd. 23, S. 279. — Schlieper, Annalen der Chemie, Bd. 59, S. 1 ff. — Guckelberger, Annalen der Chemie, Bd. 64, S. 80. — Simon, Annalen der Chemie, Bd. 31, S. 271. — Blyth u. Hofmann, Annalen der Chemie, Bd. 53, S. 302. — Liebig, Annalen der Chemie, Bd. 50, S. 168. — Dessaignes, Ann. de Chim. et de Phys. [3] Tom. XVII, p. 50.

[2]) Stenhouse, Annalen der Chemie, Bd. 51, S. 436.

[3]) Annalen der Chemie, Bd. 49, S. 245.

heifs vom Harze klar ab. Beim Erkalten scheidet sich daraus noch Benzoesäure aus. Das erhaltene Destillat wird mit kaustischem Kali digerirt, bis aller Benzoeäther zersetzt ist, zuletzt zum Sieden erhitzt und mit Salzsäure gesättigt, worauf beim Erkalten die Benzoesäure auskrystallisirt. Auf diese Weise wird nicht nur der ganze Benzoesäuregehalt des Harzes gewonnen, sondern die so dargestellte Säure hat auch ganz den Benzoesäuregeruch der sublimirten Säure.

Benzoesäure und Zimmtsäure lassen sich leicht dadurch unterscheiden, dass letztere, wenn man sie mit einer Lösung von Chromsäure (oder mit doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure) destillirt, Bittermandelöl liefert, während die Benzoesäure keine Spur davon giebt (Erdmann u. Marchand[1]).

Verwandlungen der Benzoesäure. 1) Durch Wärme. Leitet man die Dämpfe von Benzoesäurehydrat durch eine mit Bimsteinstücken gefüllte glühende Röhre, so wird sie gerade auf in Benzol und Kohlensäure zerlegt. Dieselbe Zersetzung erfolgt durch bloſse trockene Destillation eines Gemenges von 1 Thl. Benzoesäure und 5—6 Thln. grob gepulvertem Bimstein. Es bedarf hierzu keiner sehr hohen Temperatur. Im Gegentheil, wird dieselbe zu sehr gesteigert, so treten neben Benzol auch Naphtalin und andere empyreumatische Producte auf und die Masse wird durch ausgeschiedene Kohle geschwärzt. In Folge derartiger schon bei mäſsiger Hitze gebildeter secundärer Processe soll die frei werdende Kohlensäure gegen 2 Proc. Kohlenoxyd beigemengt enthalten (Barreswil und Boudault[2]). Durch trockene Destillation eines Gemenges von Benzoesäure und Kalkhydrat wird jene ebenfalls in Benzol und Kohlensäure verwandelt, welche hierbei mit dem Kalk vereinigt bleibt. (s. Benzol Bd. I. S. 742.) — Ueber die Zersetzungsproducte des trockenen benzoesauren Kalks und Kupferoxyds vergl. diese Art. unter Benzoesaure Salze, ferner Benzon.

2) Durch Chlor. Benzoesäure im directen Sonnenlichte der Einwirkung von Chlor ausgesetzt, nimmt dasselbe unter Bildung von Salzsäure auf, und verwandelt sich damit in ein Gemenge verschiedener chlorhaltiger Substitutionsproducte, welche schwierig von einander zu trennen sind (s. weiter unten Substitutionsproducte der Benzoesäure). Aehnliche Verbindungen erzeugt Brom mit jener Säure (Herzog, Stenhouse). — Eine stark alkalische Auflösung von Benzoesäure in Aetzkali wird durch Chlor unter Bildung von Kohlensäure zerlegt, indem sich aus der Benzoesäure eine neue chlorhaltige Säure die Chlornicinsäure: $\mathrm{H\,O\,.\,C_{12}\,H_4\,Cl\,O_3}$ bildet, deren Kalisalz sich dabei nebst chlorsaurem Kali abscheidet (Saint-Evre); s. Art. Niceinsäure.

3) Durch Phosphorsuperchlorid. Benzoesäure und trockenes Phosphorsuperchlorid wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander; aber bei Anwendung gelinder Wärme findet eine sehr lebhafte Reaction statt, indem sich eine reichliche Menge Chlorwasserstoffsäuregas entwickelt. Gleichzeitig geht in die Vorlage eine rauchende, stark saure und sehr bewegliche Flüssigkeit über, ein Gemenge von Phosphorbioxychlorid, sog. Chlorbenzoyl ($\mathrm{C_{14}\,H_5\,O_2\,Cl}$), und dem überschüssigen Phosphorsuperchlorid, welche durch fractionirte Destillation leicht getrennt werden können (s. unten Benzoylchlorid).

---

[1]) Journal für prakt. Chemie. Bd. 26, S. 497.

[2]) Journ. de Pharm. et de Chim. [3] T. V, p. 265.

4) Durch Schwefelsäure. Schwefelsäurehydrat löst die Benzoesäure in reichlicher Menge auf, ohne damit eine chemische Verbindung einzugehen. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich letztere unverändert wieder daraus ab. Dagegen verbinden sich wasserfreie Schwefelsäure und Benzoesäure unter Wärmeentwickelung zu einer Benzoeschwefelsäure (s. d. Bd. I. S. 738) genannten zweibasischen Säure, welche vielleicht als eine Doppelsäure betrachtet werden kann von 1 Aeq. Schwefelsäure und 1 Aeq. Benzoesäure, worin 1 Aeq. H durch $SO_2$ vertreten ist:

$$\text{Benzoeschwefelsäure} = 2\,\text{H}\,\text{O}.\left\{(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\SO_2\end{matrix}\right.)O_3\right.\\ \left.\begin{matrix}\\SO_3\end{matrix}\right.$$

5) Durch Salpetersäure. Die Benzoesäure erleidet durch gewöhnliche Salpetersäure von 1,22 specif. Gewicht auch beim Kochen keine Veränderung. Von concentrirter, am besten von starker rauchender Säure wird sie unter lebhafter Wärmeentwickelung in reichlicher Menge aufgenommen, während rothe Dämpfe von salpetriger Säure entweichen. Sie verwandelt sich dabei in die Bd. I. S. 734 unter dem Namen Benzoesalpetersäure beschriebene Nitrobenzoesäure, d. i. Benzoesäure, worin 1 Aeq. H durch $NO_4$ vertreten ist (s. unten Substitutionsproducte der Benzoesäure). Es gelingt nicht, durch fortgesetzte weitere Behandlung der Benzoesäure mit rauchender Salpetersäure noch ein zweites Wasserstoffäquivalent durch Untersalpetersäure zu substituiren. Die Binitrobenzoesäure: $\text{H}\,\text{O}.C_{14}\left\{\begin{matrix}H_3\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}O_3$, wird jedoch leicht erhalten, wenn man ein Gemenge von gleichen Theilen rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure auf Benzoesäure einwirken lässt (Cahours). S. unten.

6. Im thierischen Organismus verwandelt sich die Benzoesäure in Hippursäure, und lässt sich als solche, verbunden mit Ammoniak (?) in einer der eingenommenen Menge Benzoesäure nahe entsprechenden Quantität in dem Harn nachweisen.

## Substitutionsproducte der Benzoesäure.

In dem Radical der Benzoesäure (s. unten Art. Benzoyl) können mehrere Wasserstoffäquivalente durch andere Elemente, wie Chlor, Brom, Untersalpetersäure, Amid, vertreten werden, ohne dass dabei, wie es scheint, diese Atomgruppe in der molecularen Gruppirung ihrer Elemente eine wesentliche Aenderung erleidet. Sämmtliche Substitutionsproducte sind Säuren, und zum Theil auch in ihren physikalischen äufseren Eigenschaften der Benzoesäure täuschend ähnlich. Es ist bis jetzt nicht versucht, jene durch Substitution entstandene Säure in die Benzoesäure zurückzuführen, obgleich sich mit ziemlicher Bestimmtheit voraussagen lässt, dass derartige Versuche, wenigstens bei den Chlor- und Brombenzoesäuren zu einem gleichen günstigen Resultate führen werden, wie die Chloressigsäure, Bromphenylsäure u. a. ergeben haben.

### Chlorbenzoesäure.

Nach Herzog[1]) absorbirt die Benzoesäure, wenn sie im Sonnen-

[1]) Archiv der Pharm. Bd. 23, S. 279 — Auch in Berz. Jahresbericht, Bd. 21, S. 258.

lichte der Einwirkung von Chlorgas ausgesetzt wird, dieses Gas, und verwandelt sich unter Entbindung von Salzsäuregas zuletzt in eine feuchte, zähe und klebende Masse von röthlicher Farbe. Dieselbe löst sich unter Aufbrausen in kohlensaurem Kali mit rothbrauner Farbe, und mit Hinterlassung eines chlorhaltigen harzähnlichen, nach Benzoe riechenden Körpers. In der Lösung, welche durch Behandlung mit Thierkohle leicht farblos zu erhalten ist, befindet sich eine gechlorte Benzoesäure; sie kann daraus durch Zusatz von Salpetersäure als eine weifse krystallinische Masse, im Aeufseren der Benzoesäure sehr ähnlich, gefällt werden. Dieses Product, dessen Zusammensetzung übrigens nicht näher angegeben ist, löst sich in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser, so wie in Alkohol und Aether in grofser Menge. Aus der gesättigten, heifsen wässerigen Lösung krystallisirt es beim Erkalten wie die Benzoesäure aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 98°. Beim Verbrennen des Kalisalzes bleibt Chlorkalium zurück.

Nach Stenhouse[1]) bilden sich verschiedene chlorhaltige Substitutionsproducte der Benzoesäure, eine Chlorbenzoesäure: $\dot{H}O.C_{14}(H_4\dot{C}l)O_3$, Bichlorbenzoesäure: $\dot{H}O.C_{14}(H_3\dot{C}l_2)O_3$ und Trichlorbenzoesäure: $\dot{H}O.C_{14}(H_2\dot{C}l_3)O_3$, wenn man Benzoesäure mit Chlorkalklösung und Salzsäure, so wie mit freiem Chlor oder mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt. — Dieselben Verbindungen erhielt derselbe neben Benzoesäure durch Einwirkung der nämlichen Agentien auf Zimmtsäure unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure. — Wegen der grofsen Uebereinstimmung, welche jene verschiedenen Substitutionsproducte in ihrem chemischen Verhalten zeigen, ist es äufserst schwer, sie genau von einander zu trennen. Sie sind, wie die Benzoesäure, flüchtig und lassen sich sublimiren. Salpetersaures Silberoxyd wird nicht durch die freien Säuren, aber durch ihre auflöslichen neutralen Salze gefällt; die so erhaltenen Niederschläge sind weniger auflöslich in heifsem Wasser, als benzoesaures Silberoxyd.

### Brombenzoesäure.

Ein der einfach Chlorbenzoesäure correspondirendes bromhaltiges Substitutionsproduct der Benzoesäure von der Zusammensetzung: $\dot{H}O.C_{14}(H_4\dot{B}r)O_3$ entsteht, nach Peligot[2]), unter Bildung von Bromwasserstoff durch Einwirkung von Brom auf benzoesaures Silberoxyd. Eine ähnliche Verbindung erhielt Herzog durch Behandlung von freier Benzoesäure mit Brom im Sonnenlichte. Die ersten Angaben Peligot's über die Eigenschaften der Säure und ihrer Salze beziehen sich auf eine unreine Verbindung, welche auf 14 Aeq. Kohlenstoff nur $^1/_2$ Aeq. Chlor enthielt.

### Nitrobenzoesäure.

Formel: $\dot{H}O.C_{14}H_4(\dot{N}O_4)O_3 = \dot{H}O.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\ \dot{N}O_4\end{matrix}\right)\ddot{C}_2,O_3\right.$

Die Bd. I. S. 734 unter dem Namen Benzoesalpetersäure beschriebene Verbindung ist seitdem als ein Substitutionsproduct der Benzoesäure erkannt, welches 1 Aeq. $\dot{N}O_4$ an der Stelle von 1 Aeq. $\dot{H}$ enthält.

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 55, S. 1.

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 11, S. 277. Comptes rendus, Tom. XXXII, p. 11.

Man stellt die Nitrobenzoesäure am besten durch anhaltendes Kochen von Benzoesäure mit starker, rother, rauchender Salpetersäure dar. Da die Einwirkung anfangs gewöhnlich sehr heftig ist, so schmilzt man die Benzoesäure vorher, und tragt sie dann in Stücken in die kalte Salpetersäure ein. Gleichwohl ist es schwer, die letzten Antheile Benzoesäure vollständig in die Nitroverbindung überzuführen, und es bedarf dazu mehrmals wiederholter Destillationen mit Salpetersäure. Man verwendet die ersten Male am zweckmäfsigsten die vorher in die Vorlage übergegangene rothe Säure; da dieselbe jedoch durch die hierbei statt findende Wasserbildung immer schwächer wird, so ist es rathsam, den Rückstand zuletzt noch einmal mit frischer concentrirter Salpetersäure anhaltend zu kochen.

Nitrobenzoesäure bildet sich ferner durch Kochen von Drachenblut mit Salpetersäure, welche vorher mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt war (Blumenau[1]); so wie durch mehrtägiges Kochen von Cumol (s. d.) mit rauchender Salpetersäure (Abel[2]).

Phosphorsuperchlorid mit Nitrobenzoesäure zusammengebracht, bewirkt eine ähnliche Metamorphose desselben, wie bei der Benzoesäure. In der Kälte wirken beide nicht auf einander, wenn man sie jedoch durch einige Kohlen in einer Retorte zusammen erhitzt, so tritt eine sehr lebhafte Reaction ein, und in die Vorlage geht eine gelbliche Flüssigkeit über, ein Gemenge von Phosphorbioxychlorid und Nitrobenzoylchlorid (s. unten Benzoylchlorid).

Ueber das Verhalten der Nitrobenzoesäure gegen Schwefelammonium s. unten Amidobenzoesäure unter Substitutionsproducte der Benzoesäure.

Gleichwie die Benzoesäure im thierischen Organismus in Hippursäure übergeht, so verwandelt sich die Nitrobenzoesäure, wenn man sie einnimmt, in Nitrohippursäure, und findet sich als solche im Harn wieder (Bertagnini[3]).

Nitrobenzoesaures Aethyloxyd: $(C_4H_5)O.C_{14}H_4(NO_4)O_3$, entsteht durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine siedende Lösung von Nitrobenzoesäure in Alkohol. Nach einiger Zeit, wenn eine gewisse Menge Alkohol übergegangen ist, theilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, deren untere Nitrobenzoeäther ist, welcher beim Erkalten erstarrt. Der noch in der alkoholischen Lösung befindliche Aether wird durch Wasser gefällt und abfiltrirt. Zur weiteren Reinigung schüttelt man das erhaltene Product zuerst mit einer heifsen Lösung von kohlensaurem Natron, nachher mit kaltem Wasser, presst darauf zwischen Fliefspapier und krystallisirt die Masse aus einer Mischung von Aether und Alhohol um.

Der Nitrobenzoeäther ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether, besonders in heifsem, leicht löslich, und schiefst daraus in sehr schönen durchsichtigen farblosen Krystallen an (rhombische Prismen von 122°). Er besitzt einen angenehmen, an Erdbeeren erinnernden Geruch und einen erfrischenden, schwach bittern Geschmack; schmilzt bei 42°, siedet bei 298° (E. Kopp[4]), Chancel[5]). Kochende Kalilauge zerlegt ihn in

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 67, S. 127.
[2]) Annalen der Chemie, Bd. 63, S. 308.
[3]) Annalen der Chemie, [2] Bd. 2, S. 100.
[4]) Ann. de Chim. et de Phys. [3] Tom. XX, p. 381.
[5]) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt, 1849. p. 177.

Nitrobenzoesäure und Alkohol; durch Ammoniak wird er in Nitrobenzamid (s. d. unter Benzamid S. 482) verwandelt.

Nitrobenzoesaures Ammoniumoxyd geht durch anhaltendes Erhitzen und Schmelzen unter Ausgabe von Wasser in Nitrobenzamid über (s. d. unter Benzamid S. 482).

Nitrobenzoesaures Methyloxyd: $C_2H_3O.C_{14}H_4(NO_4)O_3$, wird auf ähnliche Weise wie die Aethyloxydverbindung (durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine heifse Auflösung von Nitrobenzoesäure in Holzgeist etc.) erhalten. Es ist ebenfalls ein fester Körper, in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol ziemlich wenig, und nicht viel mehr in Holzgeist löslich. Beim Verdampfen dieser Lösungen scheidet es sich in kleinen, weifsen, fast undurchsichtigen Krystallen ab (Prismen mit rhombischer Basis von 118° bis 120°). Es hat einen sehr schwachen, aromatischen Geruch und kühlenden Geschmack; schmilzt bei 70°. Siedepunkt: 279°. In seinem chemischen Verhalten zeigt es sich der Aethylverbindung völlig analog.

### Binitrobenzoesäure.

Von Cahours[1]) entdeckt. Formel: $HO.C_{14}H_3(NO_4)_2O_3 = HO.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\(NO_4)_2\end{matrix}\right)\right.C_2,O_3$.

Es gelingt nicht, der Benzoesäure durch blofse Salpetersäure, auch wenn man die concentrirteste anwendet, mehr als 1 Aeq. Wasserstoff zu entziehen und durch $NO_4$ zu substituiren. Die Binitrobenzoesäure von obiger Zusammensetzung entsteht aber leicht durch Kochen von Benzoesäure mit einem Gemenge gleicher Gewichtstheile rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure. Man erhitzt diese Mischung am besten auf 50° bis 60° und wirft alsdann die vorher geschmolzene Benzoesäure in kleinen Stücken hinein. Während letztere sich löst, beobachtet man eine schwache Gasentwickelung. Nachdem Alles gelöst ist, wird die Flüssigkeit gelinde erhitzt, bis sie anfängt sich zu trüben. Man lässt alsdann erkalten, und fällt die gebildete Binitrobenzoesäure mit Wasser aus. Sie scheidet sich dabei gewöhnlich in gelben Flocken ab, die aber durch Waschen auf dem Filter weifs werden. Sobald die Waschwasser nicht mehr sauer reagiren, presst man die Säure zwischen Papier und löst sie in kochendem Alkohol, woraus sie beim sich Erkalten in schönen sehr glänzenden Krystallen abscheidet. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man sie vollkommen rein. — Um zu beurtheilen, ob die Umwandlung der Benzoesäure in Binitrobenzoesäure vollständig stattgefunden hat, muss das Product analysirt und, wenn es noch Nitrobenzoesäure beigemengt enthält, noch einmal mit Schwefel-Salpetersäure behandelt werden.

Die Binitrobenzoesäure krystallisirt bald im Form spiegelnder Blättchen, bald in sehr glänzenden kürzeren Prismen, je nachdem man eine gesättigte kochende Auflösung derselben in Alkohol rasch erkalten, oder eine verdünnte Lösung langsam freiwillig verdunsten lässt. Sie ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich, etwas löslicher in kochendem, und scheidet sich daraus beim Erkalten in feinen Nadeln ab. Alkohol und Aether lösen sie, besonders in der Wärme, in reichlicher Menge auf. — Auch von heifser Salpetersäure wird sie in grofser Menge

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. [3] Tom. XXV, p. 30.

gelöst, und beim langsamen Erkalten in harten glänzenden Krystallen abgesetzt. — Concentrirte Schwefelsäure löst sie leicht beim Erwärmen, in höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. Sie schmilzt bei gelinder Wärme, vorsichtig stärker erhitzt, sublimirt sie unzersetzt in feinen Nadeln.

Die Säure bildet mit Kali, Natron und Ammoniak lösliche, krystallisirbare Salze, welche man direct durch Sättigen mit jenen Basen erhält. Das Blei- und Silbersalz sind wenig löslich, und lassen sich daher leicht durch doppelte Zersetzung darstellen.

**Binitrobenzoesaures Aethyloxyd:** $(C_4H_5)O.C_{14}\left\{\begin{matrix}H_3\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}O_3$,

soll, nach Cahours (l. c.), schon durch bloſses Kochen einer gesättigten Auflösung von Binitrobenzoesäure in absolutem Alkohol[1]) entstehen, und sich dabei nach einiger Zeit als ein ölartiger Körper absetzen, dessen Menge durch Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Flüssigkeit noch zunimmt. Dieses Oel erstarrt in der Kälte, und enthält in der Regel noch eine kleine Menge freier Säure beigemengt, wovon es durch Waschen mit Ammoniakwasser leicht befreit werden kann. Der zurückbleibende Aether, noch einmal mit Wasser gewaschen und darauf in kochendem Alkohol gelöst, scheidet sich beim Erkalten in langen zarten und sehr glänzenden Nadeln aus, welche einen schwachen Stich ins Gelbe haben. Concentrirte kochende Kalilauge zerlegt ihn in Alkohol und Binitrobenzoesäure.

**Binitrobenzoesaures Ammoniak:** $NH_4O.C_{14}\left\{\begin{matrix}H_3\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}O_3$,

krystallisirt in feinen Nadeln, welche nach dem Trocknen einen sehr schönen seideartigen Glanz annehmen. Es ist, besonders in der Wärme, leicht in Wasser löslich.

**Binitrobenzoesaures Silberoxyd:** $AgO.C_{14}\left\{\begin{matrix}H_3\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}O_3$,

schlägt sich beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd mit weiſser Farbe nieder.

## Amidobenzoesäure.

Syn. Benzaminsäure, Benziminsäure; von Zinin[2]) entdeckt.

Formel: $HO.C_{14}H_4(NH_2)O_3 = HO.C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right\}O_3$.

Die von Zinin Benzaminsäure genannte Säure, welche durch Behandlung von nitrobenzoesaurem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff entsteht, soll hier unter dem Namen Amidobenzoesäure als Substitutionsproduct der Benzoesäure beschrieben werden. Sie kann als Benzoesäure betrachtet werden, in deren Radical 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Amid vertreten ist. Die Amidobenzoesäure enthält das Amid in viel innigerer Verbindung, als die meisten Amidverbindungen und die sogenannten Aminsäuren, da es nicht gelingt, dasselbe durch Kochen mit Kalilauge in Form von Ammoniak auszutreiben.

---

[1]) Es ist demnach nicht unwahrscheinlich, dass die durch Auskrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigte Binitrobenzoesäure (s. S. 496) auch jenen Aether beigemengt enthält.

[2]) Journal für prakt. Chemie, Bd. 36, S. 102 ff.

Man stellt diese Verbindung am besten auf die Weise dar, dass man eine alkoholische Lösung von Nitrobenzoesäure erst mit Ammoniakgas, dann mit Schwefelwasserstoffgas sättigt, und darauf die Flüssigkeit in einer tubulirten Retorte im Wasserbade zum Kochen erhitzt, während man durch den Tubulus beständig Schwefelwasserstoff einleitet. Sie nimmt dabei anfangs eine dunkel-olivengrüne Farbe an, und scheidet bald darauf eine grofse Menge Schwefel aus. Um eine vollständige Zersetzung zu bewirken, muss man das in der abgekühlten Vorlage condensirte Destillat, eine Alkohollösung von Schwefelammonium, einige Male in die Retorte zurückgiefsen, und auf's Neue in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas destilliren. Die Umwandlung in Amidobenzoesäure kann als beendet angesehen werden, wenn eine Probe der alkoholischen Lösung, mit Wasser gekocht (zur Entfernung des aufgelösten Schwefels und Schwefelammoniums), und klar abfiltrirt, auf Zusatz von Salzsäure in der Kälte keine Nitrobenzoesäure mehr fallen lässt.

Die zuletzt in der Retorte nebst einer grofsen Menge Schwefel zurückgebliebene Flüssigkeit wird von jenem behutsam abgegossen, dann mit Wasser vermischt und gekocht, wobei Schwefelammonium, Ammoniak und Alkohol entweichen, und Schwefel sich abscheidet. Sie wird darauf filtrirt und rasch zur Syrupsdicke eingedampft. Wenn man die erkaltete Masse mit starker Essigsäure übersättigt, so gesteht sie zu einem dicken gelblichen Brei. Man bringt denselben auf ein Filter, lässt abtropfen, presst den festen Rückstand zwischen Fliefspapier und löst dann wieder in destillirtem Wasser auf. Die Lösung, mit Blutkohle behandelt und kochend heifs filtrirt, setzt die Amidobenzoesäure beim Erkalten in kleinen weifsen Wärzchen oder Kügelchen ab, welche aus dünnen kurzen, strahlenartig vereinigten Nadeln gebildet sind.

Die Amidobenzoesäure besitzt, wie die Benzoesäure und Nitrobenzoesäure, keinen Geruch, aber einen intensiv süfsen, säuerlichen Geschmack. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich, in siedendem Wasser leicht löslich, und krystallisirt beim Erkalten der gesättigten Lösung unverändert heraus. Alkohol und Aether nehmen eine grofse Menge davon auf. Ihre Auflösungen reagiren sauer und haben die Eigenschaft, in Berührung mit der Luft zersetzt zu werden; die Säure geht dabei in eine braune harzige Substanz über. Auch beim Kochen ihres Ammoniaksalzes, wobei Ammoniak fortgeht und die Lösung sauer wird, scheint jene Zersetzung vor sich zu gehen. Gewöhnliche Salpetersäure, selbst kochende, scheint sie nicht zu verändern, aber rauchende löst sie mit blutrother Farbe auf; die Auflösung erwärmt sich, entwickelt beim Kochen eine Menge rother Dämpfe und färbt sich pomeranzengelb. — Die nämliche Metamorphose bewirkt salpetrigsaures Gas, wenn man dasselbe in eine warme verdünnte Lösung von amidobenzoesaurem Ammoniak leitet (Gerland). — Sie wird jetzt nicht mehr von Wasser gefällt; mit Ammoniak neutralisirt, giebt sie mit Bleisalzen einen ockergelben, mit Kupfersalzen einen grünlichgelben, mit Silbersalzen einen rothbraunen Niederschlag. — Diese Salze sind stickstofffrei (Gerland). —

Mit concentrirter Schwefelsäure bildet die Amidobenzoesäure eine farblose Auflösung, welche beim Erhitzen blassgelb wird, aber auf Zusatz von Wasser sich wieder entfärbt, und dann noch ganz die Reactionen der Amidobenzoesäure besitzt.

Beim Erhitzen schmilzt sie zu einer klaren farblosen Flüssigkeit, bläht sich durch stärkeres Erhitzen auf, stöfst dann einen weifsen, reizenden,

dem der Benzoesäure ähnlich riechenden Dampf aus, und hinterlässt eine voluminöse, leicht verbrennliche Kohle. Ein Theil der Säure sublimirt hierbei unzersetzt.

Chlor bewirkt in der wässerigen und alkoholischen Lösung der Säure eine Zersetzung, und verwandelt sie in eine braunschwarze harzige Substanz, welche in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkohol mit dunkelviolettrother Farbe löst und mit Metalloxyden schwerlösliche, salzartige Verbindungen eingeht.

Die Amidobenzoesäure ist eine ziemlich starke Säure, sie treibt wenigstens die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus. Mit den Alkalien bildet sie in Wasser und Alkohol sehr lösliche Salze, welche jedoch nicht krystallisirt erhalten sind.

Amidobenzoesaures Kupferoxyd: $CuO.C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right\}O_3$, schlägt sich beim Vermischen der Auflösungen des Ammoniaksalzes und von schwefelsaurem Kupferoxyd als malachitgrünes, in Wasser und Alkohol unlösliches, in stärkeren Säuren lösliches Salz nieder.

Amidobenzoesaures Silberoxyd: $AgO.C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right\}O_3$, wie das Kupfersalz erhalten, ist ein weifser, käseartiger Niederschlag, der sich bald in ein krystallinisches Pulver verwandelt. Dieses färbt sich beim Sieden mit Wasser braunviolettroth, und wird dabei zersetzt, ohne sich zu lösen. In trockenem Zustande an der Luft erhitzt, schwärzt es sich, bläht sich auf, entwickelt einen reizenden Dampf, und hinterlässt eine poröse kohlige Masse.

Mit Bleioxyd soll die Säure drei verschiedene weifse Salze bilden: ein pulverförmiges, in Wasser unlösliches; ein in Nadeln krystallisirendes, schwerlösliches, und ein noch löslicheres Salz, welches in glänzenden Blättchen krystallisirt. Ueber ihre Entstehung ist nichts Näheres angegeben.

Die Bildungsweise der Amidobenzoesäure aus Nitrobenzoesäure entspricht genau der des Anilins aus Nitrobenzid u. a., wie sich aus folgender Gleichung ergiebt:

$$\underbrace{HO.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}\right)C_2O_3}_{\text{Nitrobenzoesäure}}+6HS=\underbrace{HO.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right\}\right)C_2O_3}_{\text{Amidobenzoesäure}}+4HO+6S$$

Die Amidobenzoesäure ist isomer der Anthranilsäure (Carbanilidsäure, s. d. S. 228), sie unterscheidet sich aber von dieser wesentlich durch ihr Verhalten in der Wärme. Die erstere spaltet sich nämlich beim raschen Erhitzen in Kohlensäure und Anilin: unter den Destillationsproducten der Amidobenzoesäure dagegen hat Zinin keine Spur von Anilin entdecken können. Während in beiden Säuren die entfernteren Bestandtheile dieselben sind, scheinen diese unter sich auf verschiedene Weise gruppirt zu seyn, so dass also die näheren Bestandtheile derselben verschieden sind. Die Bildungsweise und das chemische Verhalten beider geben der Vermuthung Raum, dass die Carbanilidsäure, wie in dem Namen ausgesprochen ist, eine der Carbamidsäure analoge Zusammensetzung habe, die Amidobenzoesäure dagegen noch die Constitution der Benzoesäure besitze, wie die folgenden Formeln ausdrücken:

Carbanilidsäure [1]): $HO.C\left\{\begin{matrix}O\\And\end{matrix}\right.; CO_2$

Amidobenzoesäure $HO.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right.\right)^\frown C_2O_3$.

Die Carbanilidsäure und Amidobenzoesäure, als wasserhaltige Säuren betrachtet, sind außerdem isomer mit dem oxalsauren Benzidin: $C_{12}H_6N, HO.C_2O_3$ (s. d. S. 486). *H. K.*

***Benzoesaure Salze.** **Benzoesaures Aethyloxyd.** Dieser Körper findet sich bereits Bd. I. S. 731 als Benzoeäther beschrieben. In Bezug auf seine Bildung hat Liebig [2]) die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass, während Benzoesäure und Alkohol für sich in der Wärme gar nicht auf einander einwirken, ein Zusatz von wenigen Tropfen Salzsäure (oder besser ein wenig mit Salzsäure gesättigter Alkohol) hinreicht, um die in der Wärme gesättigte alkoholische Lösung von Benzoesäure nach 8- bis 14tägigem Stehen in gelinder Wärme fast ganz in Benzoeäther zu verwandeln. Auf Zusatz von Wasser und etwas kohlensaurem Natron, um die Salzsäure und freie Benzoesäure zu binden, scheidet sich alsdann der Aether in klaren, ölartigen Tropfen ab.

Ueber das Verhalten des benzoesauren Aethyloxyds gegen Ammoniak vergl. Benzamid S. 482. — Geschmolzenes Kalihydrat oder besser erhitzter Kalikalk verwandelt jenen Aether, wenn man ihn langsam darauf tropfen lässt, unter Wasserstoffgasentwickelung in Benzoesäure und Essigsäure, welche in Verbindung mit Kali zurückbleiben (Dumas und Stass [3]).

Chlorgas wirkt schwierig auf Benzoeäther ein. Wenn man letzteres in einer Retorte auf 60⁰—70⁰ erhitzt, darauf die Temperatur, während ein Strom von Chlorgas hindurchstreicht, allmälig auf 100⁰ erhöht, bis keine sichtbare Einwirkung mehr stattfindet, und dann das chlorhaltige Product für sich bei allmälig steigender Temperatur destillirt, ohne dass dieselbe jedoch 190⁰ überschreitet und ohne dass die Flüssigkeit ins Sieden kommt, so erhält man ein farbloses, schwach rauchendes Destillat von erstickendem Geruch. Der Rückstand hat sich dabei geschwärzt. Die übergegangene Flüssigkeit wird einige Stunden mit Stücken von Aetzkalk in Berührung gelassen, und dann davon abdestillirt, jedoch mit der Vorsicht, dass sie nicht ins Sieden kommt, und dass die Temperatur 190⁰ nicht übersteigt. Das zwischen 178⁰ und 180⁰ Uebergehende wird für sich aufgefangen, und zur weiteren Reinigung einige Tage unter eine Glocke neben Aetzkalk gestellt. Es ist ein farbloses, an der Luft rauchendes und nach Chlorbenzoyl, aber erstickend riechendes Liquidum von 1,346 specif. Gew. bei 11⁰, siedet bei 188⁰, wobei es sich jedoch zersetzt. Trockenes Lackmuspapier wird nicht davon verändert, feuchtes geröthet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_{18}H_8Cl_3O_3$, und es kann demnach als eine Verbindung von Benzoylchlorid mit Acetyloxybichlorid $(C_{12}H_5)^\frown C_2,\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right. . (C_2H_3)^\frown C_2,\left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.$ betrachtet werden.

---

[1]) And bezeichnet in dieser Formel Anilid, d. i. Anilin minus 1 Aeq. Wasserstoff $= C_{12}H_6N$ oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N$.

[2]) Annalen der Chemie. Bd. 65. S. 351.

[3]) Ann. de Chim. et de Phys. [2] T. LXXIII, p. 151

Die zuvor erwähnte, bei der Darstellung jenes Körpers in der Retorte zurückbleibende schwarze Masse kommt bei 193° ins Kochen und giebt dann Chlorbenzoyl. Was bei 200° nicht abdestillirt ist, enthält Benzoesäure, benzoesauren Aethyloxyd, Chlorbenzoyl und einen schwarzen sauren Körper (Malaguti[1]).

Innerlich genommen, wirkt der Benzoeäther berauschend, und im Harn findet sich nachher Hippursäure (Wöhler und Frerichs).

Benzoesaures Ammoniak geht bei wiederholter trockener Destillation unter Wasserbildung in Benzonitril über (s. d.). Dieselbe Metamorphose erleidet dasselbe, wenn man es in Dampfform über rothglühenden Aetzbaryt leitet (Laurent und Chancel).

Benzoesaures Amyloxyd: $(C_{10}H_{11})O.C_{14}H_5O_3$ bildet sich durch Destillation von benzoesaurem Kali oder Benzoesäure mit einer Mischung von 1 Thl. Amyloxydhydrat und 2 Thln. Schwefelsäure. Es ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, welche bei 252°—254° siedet. Kalilauge scheidet beim Erwärmen Fuselöl wieder daraus ab (Rieckher[2]).

Benzoesaurer Kalk. Ueber die bei der trockenen Destillation des benzoesauren Kalks gebildeten Producte s. Art. Benzon.

Benzoesaures Kupferoxyd. Das trockene Salz, in einer Retorte über freiem Feuer erhitzt, liefert ein ölartiges Destillat, welches in der Vorlage, zum Theil auch schon im Retortenhalse zu einer nadelförmig krystallinischen Masse erstarrt. Gleichzeitig entweicht ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd, und in der Retorte bleibt eine hellkupferbraune Masse, welche Salicylsäure enthält (Ettling[3]); Stenhouse[4]).

Das Destillat besteht der Hauptsache nach aus einem neuen Körper, nach der Formel $C_{14}H_5O_2$ zusammengesetzt, welcher 1 Aeq. Sauerstoff weniger enthält als die wasserfreie Benzoesäure, und daher von Berzelius Benzoeoxyd genannt ist. Es enthält ferner Benzoesäure und eine geringe Menge schweren Oels, welches im Ansehen und Geruch mit Benzon Aehnlichkeit hat.

Das Benzoeoxyd kann von diesem Oel durch Auspressen zwischen Fliefspapier, und von der beigemengten Benzoesäure durch wiederholte Behandlung mit einer heifsen Lösung von kohlensaurem Natron (nicht Aetznatron) leicht befreit werden. Es wird alsdann auf einem Filter sorgfältig ausgewaschen und wiederholt aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt. Es ist in diesen Flüssigkeiten sehr leicht löslich, und schiefst aus der Aetherlösung in grofsen vierseitigen, schiefen Prismen an, oft von $^1/_2$ Zoll Länge. Diese sind hart, brüchig, und knirschen zwischen den Zähnen wie Zucker. Es ist unlöslich in Wasser, riecht dem Geranium ähnlich, beim Erhitzen mehr wie Citronen, schmilzt bei 70°.

Das Verhalten dieses Körpers gegen die Alkalien zeigt, dass er zu der Benzoesäure nicht blofs seiner empirischen Zusammensetzung nach, sondern auch hinsichtlich seiner rationellen Zusammensetzung in nächster Beziehung, jedenfalls viel näher steht, als das damit isomere Benzil. Das Benzoyloxyd verwandelt sich nämlich nicht blofs durch Erhitzen mit festem Aetzkali unter Wasserzersetzung und Entbindung von Wasserstoffgas

---

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. [2] T. LXX, p. 337 ff.
[2]) Jahrbuch für prakt. Pharm. Bd. 14, S. 1. — Annalen der Chemie. Bd. 64, S. 337.
[3]) Annalen der Chemie. Bd. 53, S. 88.
[4]) Ibid. S. 91.

in Benzoesäure, sondern schon durch Kochen mit weingeistiger Kalilösung bildet sich schnell benzoesaures Kali (ob dabei Sauerstoff aus der Luft absorbirt oder ebenfalls Wasser zersetzt wird, ist nicht angegeben). Selbst wässerige Kalilauge vermag das Benzoyloxyd beim Kochen in Benzoesäure zu verwandeln, obwohl langsam und nicht ohne Verlust. Salpetersäure bewirkt dieselbe Oxydation. — Schwefelsäure löst die Verbindung mit grünlich gelber Farbe auf.

Es liegt nahe, zu vermuthen, dass das Benzoeoxyd, ähnlich wie Kohlenoxyd, sich direct mit Chlor verbinde und damit das sog. Chlorbenzoyl erzeuge; die ohne Zweifel in dieser Absicht angestellten Versuche haben indess ein anderes Resultat ergeben. Leitet man nämlich in geschmolzenes Benzoeoxyd einen trockenen Chlorstrom, bis es vollständig damit gesättigt ist (nach etwa 6 Tagen), so erhält es eine tief gelbe Farbe und eine weiche Consistenz, woraus hervorzugehen scheint, dass das Product aus einer festen und einer flüssigen Verbindung besteht. Erst bei 0° wird die Masse fest. Sie besitzt einen unangenehmen, sehr stechenden, die Augen zu Thränen reizenden Geruch. Wird dieselbe zwischen Fliefspapier gepresst, so nimmt dies den flüssigen Körper daraus auf, und es bleibt eine feste Substanz, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wasserfreiem Aether gereinigt werden kann.

Diese in Betreff ihrer Zusammensetzung nicht genau untersuchte Chlorverbindung schiefst aus der Aetherlösung meist in grofsen, platten Krystallen an, sie besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch, dem des festen Chlorkohlenstoffs ähnlich, schmilzt bei 87°, und sublimirt beim stärkeren Erhitzen in platten, vierseitigen Prismen, wie chlorsaures Kali schimmernd. — Eine weingeistige Kalilösung, damit erhitzt, färbt sich tief schwarz, und es entsteht benzoesaures Kali, Chlorkalium und Benzoeäther (?). Auf Zusatz von Salzsäure fällt nachher Benzoesäure nieder, gemengt mit einer nicht unbeträchtlichen Quantität eines dunkelgefärbten, halbflüssigen Harzes von stark empyreumatischen, dem Kreosot ähnlichen Geruch.

Die zuvor erwähnte, von dem Fliefspapier aufgenommene flüssige Chlorverbindung liefert mit weingeistiger Kalilösung dieselben Producte.

Benzoesaures Methyloxyd: $(C_2H_3)O.C_{14}H_5O_3$ entsteht durch Destillation von 2 Thln. Benzoesäure, 1 Thl. Methyloxydhydrat und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure. Der Rückstand wird zweckmäfsig noch einmal mit einer neuen Menge Holzgeist übergossen, und dieser abermals davon abdestillirt. Das Destillat besteht aus einer Auflösung von benzoesaurem Methyloxyd in Holzgeist, welchen man am besten in einem offenen Gefäfse abdunstet. Der zurückbleibende Aether wird durch Chlorcalcium getrocknet, und über Bleioxyd destillirt, wobei nur dasjenige aufgefangen wird und als reiner Aether zu betrachten ist, was über 198° übergeht. Dieselbe Verbindung erhält man auch durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxyd mit wasserfreiem benzoesauren Kali.

Das benzoesaure Methyloxyd ist ein farbloses, ölartiges Liquidum von angenehmen ätherartigem Geruch, in Wasser unlöslich, mit Alkohol, Aether und Holzgeist mischbar. Es siedet bei 198,5° bei 761$^{mm}$ Druck. Specif. Gewicht = 1,10 bei 17° (Dumas u. Peligot).

Glühender Kalk zerlegt die Dämpfe von benzoesaurem Methyloxyd, und neben anderen Producten wird Benzol gebildet. Chlor wirkt ähnlich darauf ein, wie auf die entsprechende Aethylverbindung.

Benzoesaures Phenyloxyd, Benzophenid (Laurent u. Gerhardt[1]): $(C_{12}H_5)O.C_{14}H_5O_3$. Diese Verbindung bildet sich, dem Benzoeäther analog, durch gelindes Erwärmen von sogenanntem Chlorbenzoyl mit Phenyloxydhydrat, wobei Salzsäure entweicht. Man setzt zu der heifsen Flüssigkeit so lange noch Chlorbenzoyl hinzu, bis dies keine Einwirkung mehr ausübt, worauf sie beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Aus der Auflösung derselben in Aether-Alkohol scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten das benzoesaure Phenyloxyd in farblosen, harten und sehr glänzenden nadelförmigen Krystallen aus (Prismen von ungefähr 80°).

Es schmilzt bei 66° und erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Masse. In höherer Temperatur scheint es unzersetzt flüchtig zu seyn. Im Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und besonders in Aether leicht löslich. Wasser schlägt es aus der alkoholischen Lösung in weifsen Flocken nieder. — Auch von kochender Ammoniakflüssigkeit wird es nicht aufgenommen, noch verändert; eben so wenig von kochender Kalilauge; aber von trockenem Kalihydrat, wenn man beide zusammen erhitzt, wird es zersetzt, indem sich phenylsaures und benzoesaures Kali bilden. Aehnlich wirkt concentrirte Schwefelsäure; sie löst die Verbindung schon in der Kälte auf, und lässt auf Zusatz von Wasser Benzoesäure fallen, während das Phenyloxyd mit der Schwefelsäure vereinigt bleibt. — Kochende Salzsäure ist ohne Wirkung. Concentrirte kochende Salpetersäure färbt die Verbindung gelb; sie schmilzt, scheint aber aufserdem nicht wesentlich verändert zu werden. Brom erzeugt damit unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure eine bromhaltige Verbindung, welche in sehr leicht schmelzbaren Nadeln krystallisirt.

Benzoesaures Binitrophenyloxyd, Binitrobenzophenid (L. u. G.): $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}O.C_{14}H_5O_3$. Diese Verbindung kann als ein Substitutionsproduct der vorigen angesehen werden, wiewohl sie sich direct nicht daraus hervorbringen lässt. Sie wird auf ähnliche Weise erhalten, wie jene, nämlich durch Erhitzen von Chlorbenzoyl mit Binitrophenylsäure (s. Phenylsäure) unter gleichzeitiger Entwickelung von salzsauren Dämpfen. Zu langes Erhitzen muss vermieden werden. Verdünnte, kochende Ammoniaklösung zieht aus dem erhaltenen Product die unverändert gebliebene Säure aus. Der feste Rückstand wird mit kaltem Alkohol gewaschen, und darauf in kochendem Alkohol gelöst. Das benzoesaure Binitrophenyloxyd scheidet sich dann beim Erkalten in gelben rhombischen Blättchen ab. Es ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in kochendem Aether sehr leicht löslich. Kochende Kalilauge löst ein wenig davon auf und färbt sich gelb damit.

Benzoesaures Trinitrophenyloxyd, Trinitrobenzophenid (L. u. G.). Formel: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\(NO_4)_3\end{matrix}\right\}O.C_{14}H_5O_3$. Wird wie die vorige Verbindung erhalten aus Chlorbenzoyl und Trinitrophenylsäure (Picrinsalpetersäure). Es ist in kochendem Alkohol noch weniger löslich, als das benzoesaure Binitrophenyloxyd und setzt sich daraus sogleich in sehr glänzenden, goldgelben, rhombischen Blättchen ab. Auch in Aether löst es sich wenig, in Wasser gar nicht. In der Wärme schmilzt

[1]) Comptes rendus par Laurent et Gerhardt. 1849. p. 431.

Digitized by Google

es leicht, und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Bei stärkerem Erhitzen färbt es sich dunkler und verpufft.

Durch Kochen mit Ammoniak färbt es sich schön gelb, aber der gröfste Theil bleibt unzersetzt; kochende Kalilauge löst es mit tief gelbrother Farbe auf; Säuren entfärben die Lösung unter Abscheidung krystallinischer Flocken. *H. K.*

Benzoglycolsäure. Zersetzungsproduct der Hippursäure, entdeckt von Strecker[1]), genauer untersucht von Socoloff und Strecker[2]).

Formel: $HO.C_{18}H_7O_7$.

Man stellt diese Säure aus der Hippursäure dar, indem man in eine Lösung derselben in kalter concentrirter Salpetersäure, worin man noch gepulverte Hippursäure vertheilt hat, einen Strom von Stickstoffoxydgas einleitet und damit fortfährt, bis die Flüssigkeit sich grün gefärbt hat. Vermischt man hierauf mit viel Wasser, so scheidet sich der gröfste Theil der gelösten Benzoglycolsäure in Krystallen ab, die man mit kaltem Wasser auswäscht, bis das Filtrat keine Reaction auf Salpetersäure mehr zeigt. Die auf diese Weise erhaltene rohe Benzoglycolsäure wird durch Behandlen mit Kalkmilch in Kalksalz verwandelt, welches sich durch Umkrystallisation und Auspressen reinigen lässt.

Fällt man aus der alkoholischen Lösung des Kalksalzes den Kalk mit Schwefelsäure, filtrirt den Gyps ab und lässt die Lösung freiwillig verdunsten, so krystallisirt die Benzoglycolsäure in ziemlich breiten, aber dünnen Tafeln, welche farblos und durchsichtig sind.

Die Benzoglycolsäure löst sich in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in kochendem, wobei sie jedoch sich zu zersetzen anfängt, ziemlich leicht in Alkohol und in Aether. Beim Erhitzen auf 100° schmilzt die lufttrockene Säure nicht und verliert kein Wasser, in höherer Temperatur schmilzt sie und erstarrt wieder beim Erkalten krystallinisch; beim Erhitzen auf dem Platinblech liefert sie viele Dämpfe von Benzoesäure und hinterlässt einen geringen kohligen Rückstand, der beim Glühen leicht verbrennt.

Die Entstehung der Benzoglycolsäure aus der Hippursäure erklärt sich leicht nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{18}H_9NO_6}_{\text{Hippursäure}} + NO_3 = \underbrace{C_{18}H_8O_8}_{\text{Benzoglycolsäure}} + HO + 2N$$

Verwandlungen der Benzoglycolsäure. Die Benzoglycolsäure zerfällt schon beim Kochen ihrer wässerigen Lösung allmälig in Benzoesäure und Glycolsäure, weit rascher findet diese Zersetzung aber bei Gegenwart von Säuren statt. Durch Neutralisation mit Alkalien wird diese Zersetzung gehindert und man kann die Benzoglycolsäure mit starkem Barytwasser kochen, ohne dass sie dadurch eine Veränderung erleidet.

Um die durch Zersetzung der Benzoglycolsäure mit Säuren entstehenden Producte für sich zu gewinnen, kocht man dieselbe mit sehr verdünnter Schwefelsäure einige Stunden lang, engt die Lösung ein, wobei mit den Wasserdämpfen viel Benzoesäure weggeht, und lässt die concentrirte Lösung erkalten. Der gröfste Theil der Benzoesäure krystallisirt

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, 1851.

[2]) Aus einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung entnommen.

hierbei aus und wird mit kaltem Wasser abgewaschen. Die Mutterlauge wird wieder eingeengt, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und die von dem niederfallenden schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit so lange mit verdünnter Schwefelsäure tropfenweise versetzt, als noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt entsteht. Man kann die in Lösung befindliche freie Säure nun durch Abdampfen im Wasserbade für sich erhalten, besser aber ist es, sie durch Behandlung mit kohlensaurem Zinkoxyd in schwerlösliches glycolsaures Zinkoxyd zu verwandeln, dieses durch Abdampfen in Krystallen darzustellen und in Wasser gelöst durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen.

Glycolsäure. Formel: $HO.C_4H_3O_5$. Die Glycolsäure hinterbleibt beim Verdunsten ihrer, auf die oben beschriebene Weise erhaltenen, wässerigen Lösung als eine syrupartige Flüssigkeit, von stark saurem Geschmack, welche sich mit Wasser, Alkohol oder Aether in jedem Verhältniss mischt. Beim Schütteln entzieht der Aether dieselbe der wässerigen Lösung. Die Glycolsäure zeigt die gröfste Aehnlichkeit mit der ihr homologen Milchsäure; wie diese giebt sie in wässeriger Lösung mit keinem Metallsalze einen Niederschlag; sie unterscheidet sich aber von der Milchsäure dadurch, dass sie, mit essigsaurem Bleioxyd und Ammoniak versetzt, in käsigen Flocken gefällt wird.

Die Glycolsäure verflüchtigt sich beim Kochen ihrer wässerigen Lösung in geringer Menge mit den Wasserdämpfen, erhitzt man sie vorsichtig auf dem Platinblech, so verdunstet sie ohne einen merklichen kohligen Rückstand zu hinterlassen.

Die Bildung der Glycolsäure aus der Benzoglycolsäure wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\underbrace{C_{18}H_8O_8}_{\text{Benzoglycolsäure}} + 2HO = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoesäure}} + \underbrace{C_4H_4O_6}_{\text{Glycolsäure}}$$

Die Glycolsäure kann auch aus dem Glycocoll durch Einwirkung von salpetriger Säure erhalten werden. Da sie durch Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt wird, so darf man hierbei die Lösung nicht abdampfen, sondern muss sie mit Aether schütteln, die ätherische Lösung von Glycolsäure abnehmen, und für sich verdunsten. Die Glycolsäure steht zu dem Glycocoll in demselben Verhältniss, wie die Milchsäure zu Alanin (s. d. im Art. Milchsäure). Das Glycocoll kann als eine den Amiden ähnliche Verbindung betrachtet werden. Es ist nämlich:

$$\underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycocoll}} + 2HO = \underbrace{C_4H_4O_6}_{\text{Glycolsäure}} + NH_3$$

Glycolsaurer Baryt: $BaO.C_4H_3O_5$. Das Barytsalz krystallisirt in weifsen harten, krystallinischen Krusten. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, und die Lösung krystallisirt erst, wenn sie zum Syrup abgedampft ist. Beim Erhitzen schmilzt es und erstarrt wieder krystallinisch. Bei stärkerem Erhitzen bläht es sich auf und hinterlässt, unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs, grau gefärbten kohlensauren Baryt, der sich leicht weifs brennt.

Glycolsaures Zinkoxyd: $ZnO.C_4H_3O_5 + 2HO$. Dieses Salz krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Säulen, welche sternförmig

gruppirt sind. Bei 100° werden die Krystalle unter Verlust von 2 Aeq. Wasser undurchsichtig. Es löst sich in 33 Thln. kaltem Wasser, leichter in heifsem Wasser, nicht in Alkohol.

Das Silbersalz der Glycolsäure scheint nicht krystallisirbar und sehr löslich zu seyn. Es wird beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt.

Die weiteren Verwandlungen der Benzoglycolsäure sind nicht untersucht worden. *Stkr.*

Benzoglycolsaure Salze. Die Salze der Benzoglycolsäure sind in Wasser gröfstentheils löslich, viele auch in Alkohol. Sie sind farblos, wenn die Basis keine ihr eigenthümliche Farbe besitzt, krystallisirbar, ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Sie schmelzen beim Erhitzen, manche schon unter 100° und entwickeln beim stärkeren Erhitzen Dämpfe von Benzoesäure, worauf sie einen kohligen Rückstand hinterlassen. Die neutralen Salze haben die allgemeine Formel: $MO.C_{18}H_7O_7$; mit Bleioxyd und Eisenoxyd bildet die Säure auch basische Salze.

Benzoglycolsaurer Baryt: $BaO.C_{18}H_7O_7 + 2HO$, krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 100° 2 Aeq. Wasser verlieren.

Benzoglycolsaures Bleioxyd, a. neutrales: $PbO.C_{18}H_7O_7$ wird erhalten, wenn man den, durch essigsaures Bleioxyd in einer Lösung von benzoglycolsaurem Kalk erhaltenen, Niederschlag (ein Gemenge verschiedener Bleisalze) in kaltem Wasser zum Theil löst und die Lösung freiwillig verdunstet. Kleine zarte sternförmig gruppirte Nadeln, welche bei 100° theilweise schmelzen und allmälig sich zersetzen.

b. Anderthalb basisches Salz: $3PbO.2(C_{18}H_7O_7)+3HO$, krystallisirt bei der Darstellung des vorhergehenden Salzes zuerst in dichten, halbkugelförmigen Massen. Es verliert bei 100° 3 Aeq. Wasser, ohne dabei zu schmelzen.

c. Sechs-basisches Salz: $6PbO.C_{18}H_7O_7 + 2HO$, wird durch Fällen mit basisch essigsaurem Bleioxyd nicht ganz rein erhalten. Vertheilt man den Niederschlag in kaltem Wasser und filtrirt die Lösung ab, so scheiden sich nach einigen Tagen feine Nadeln von obiger Zusammensetzung ab.

Benzoglycolsaures Eisenoxyd, basisches: $2(Fe_2O_3).3(C_{18}H_7O_7)$, wird durch doppelte Zersetzung als voluminöser, unkrystallisirbarer Niederschlag von fleischrother Farbe erhalten, der in Wasser ganz unlöslich ist.

Benzoglycolsaures Kali krystallisirt in dünnen, breiten Tafeln oder in blumenkohlartigen Massen. In Wasser und in Alkohol ist es äufserst leicht löslich und krystallisirt sehr schwer.

Benzoglycolsaurer Kalk: $CaO.C_{18}H_7O_7 + HO$. Feine wawellitartige, seideglänzende Nadeln, welche bei 100° kein Wasser abgeben. Das Salz löst sich in 42,3 Thln. kaltem, und in 7,5 Thln. kochendem Wasser. Es besitzt grofse Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, so dass die erkaltete Lösung oft erst nach einigen Tagen ganz erstarrt.

Benzoglycolsaures Kalk- und Chlorcalcium. Versetzt man eine concentrirte Lösung des vorhergehenden Kalksalzes mit viel Chlorcalcium und verdampft zur Syrupsconsistenz, so scheiden sich beim Erhalten das Doppelsalz in (quadratischen und rhombischen) Octaëdern aus. Diese sind luftbeständig, werden aber durch Wasser oder Alkohol in die beiden einfachen Salze zerlegt.

Benzoglycolsaures Kupferoxyd: $CuO.C_{18}H_7O_7 + xHO$. Durch doppelte Zersetzung aus dem Kalksalz dargestellt, krystallisirt es beim Erkalten in schön blauen, rhombischen Tafeln. Die Krystalle werden bei 100° unter Verlust des Krystallwassers grün. In kaltem Wasser sind sie wenig löslich, leichter in heifsem.

Benzoglycolsaure Magnesia, krystallisirt in langen, sehr feinen Nadeln von voluminöser Beschaffenheit. Sie lösen sich leicht in Wasser und in Alkohol.

Benzoglycolsaures Natron: $NaO.C_{18}H_7O_7 + 6HO$, krystallisirt in ziemlich grofsen, rhombischen Tafeln, welche bei 100° ihr Krystallwasser verlieren und undurchsichtig werden.

Benzoglycolsaures Silberoxyd: $AgO.C_{18}H_7O_7$, fällt beim Vermischen vom benzoglycolsaurem Kalk mit Silberlösung als käsiger Niederschlag, der sich beim Kochen löst, und beim Erkalten in feinen Krystallen wieder ausscheidet. Am Licht schwärzt es sich; lufttrocken verändert es sich nicht bei 100°.

Benzoglycolsaures Zinkoxyd: $ZnO.C_{18}H_7O_7 + 4HO$. Lange dünne, sternförmig gruppirte Nadeln, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind und bei 100° 4 Aeq. Wasser verlieren.

Eine kalt gesättigte Lösung von benzoglycolsaurem Kalk giebt mit Kupferoxyd-, Zinkoxyd-, Kobaltoxydul-, Nickeloxydullösung keinen Niederschlag, mit Kadmiumoxydlösung versetzt scheiden sich feine, sternförmig gruppirte Nadeln aus; mit Eisenoxydullösung entsteht unter Aufnahme von Sauerstoff sehr rasch ein rostfarbiger Niederschlag.

Das Ammoniaksalz der Benzoglycolsäure krystallisirt, verliert aber beim Erwärmen mit Wasser leicht Ammoniak. *Stkr.*

Benzoilinwasserstoff nannte Laurent ein Product, welches er durch Einwirkung von Salzsäure auf den sogenannten Azobenzoylinwasserstoff erhielt; später erkannte er, dass die letztere Verbindung eine Base sey, er nannte sie Amarin (s. Suppl. S. 145), und den Benzoylinwasserstoff erkannte er bei näherer Untersuchung als Chlorwasserstoffsaures Amarin (s. Amarinsalze, Suppl. S. 147). *Fe.*

*Benzoin — Syn. Stilbenoxyd (Laurent) (s. Bd. I, S. 739). Formel: $C_{14}H_6O_2$ oder $C_{28}H_{12}O_4$. Die Bildung dieses Körpers, die besonders leicht erfolgt, wenn das Bittermandelöl mit Kali und einigen Tropfen Blausäure versetzt und auf 70° erwärmt wird (Zinin), ist noch nicht erklärt.

Das Benzoin wird durch Einwirkung von Phosphorchlorid zersetzt, es bilden sich hierbei neben Phosphoroxychlorid verschiedene Producte, die nicht näher untersucht sind.

Seine Zersetzungen durch Chlor, Brom, Salpetersäure, Schwefelsäure und schmelzendes Kalihydrat sind (Bd. I, S. 740) angeführt.

Es ist dort ferner angegeben, dass, wenn Benzoin in einer Flasche mit wässerigem Ammoniak übergossen wird, sich Benzoinamid (Bd. I, S. 741) bildet, das die Formel $= C_{42} H_{18} N_2$ hat, welches also isomer mit Hydrobenzamid ist.

Wird Benzoin mit absolutem Weingeist übergossen, und die Flüssigkeit mit Ammoniakgas gesättigt, so bildet sich im Laufe von 4 — 5 Monaten ein Gemenge von wenigstens 5 verschiedenen Körpern: darunter Benzoinam, und ein krystallinischer Körper, beide sehr schwer löslich in Weingeist, Aether oder Steinöl; dann mikroskopische Nadeln (wahrscheinlich Benzoinamid), rundliche Krystallkörner und eine ölig-harzige Substanz, die letzten 3 Körper ziemlich leicht oder leicht löslich in Weingeist. *Fe.*

Benzoinam. Von Laurent entdeckt. Es entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf Bittermandelöl oder auf Benzoin.

Formel $= C_{28} H_{12} NO$ oder $C_{56} H_{24} N_2 O_2$,
d. i. vielleicht: $C_{28} H_{12} O_2 + C_{28} H_{12} N_2$.

1 Aeq. Benzoin ($C_{28} H_{12} O_4$) und 1 Aeq. Ammoniak bilden 1 Aeq. Benzoïnam und 3 Aeq. Wasserstoff.

Aus dem unreinen Benzoinam, wie es durch Einwirkung von Ammoniakgas in weingeistiger Lösung auf Benzoin erhalten wird, entfernt man die leichter löslichen Substanzen vollständig durch Auskochen mit Weingeist; aus dem unlöslichen Rückstande löst Weingeist mit etwas Salzsäure das Benzoinam auf, worauf es aus dem Filtrat durch Ammoniak als ein krystallinisches weifses Pulver gefällt wird. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Steinöl oder Aether; Weingeist mit Zusatz von Salzsäure löst es leicht, durch Wasser wird es nur theilweise, durch Ammoniak vollständig aus der Lösung abgeschieden. Die saure alkoholische Lösung wird nicht durch Platinchlorid gefällt. Für sich ist das Benzoinam schmelzbar, beim Erkalten krystallisirt es zum Theil. — Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Wärme mit röthlicher Farbe, Wasser schlägt aus der Lösung orangefarbene Flocken nieder. Kali scheint ohne Einwirkung auf Benzoinam zu seyn. *Fe.*

*Benzol. Das Benzol bildet, nach Mansfield [1]), einen Hauptbestandtheil des bei der trockenen Destillation der Steinkohlen übergehenden Steinkohlentheers und namentlich des bei dem Kochen des letzteren zuerst übergehenden und auf Wasser schwimmenden Theeröls. Durch wiederholte fractionirte Destillation kann es leicht vollkommen rein und in grofser Menge daraus gewonnen werden.

Sein Siedepunkt liegt nach übereinstimmenden Versuchen von Mansfield und H. Kopp zwischen 80° und 81°. Obwohl es schon bei 0° fest wird, so lässt es sich doch, wie viele andere Flüssigkeiten, bis zu einer viel niederen Temperatur abkühlen, ohne zu erstarren, wenn es dabei in Ruhe bleibt. Wird es alsdann bewegt, so gesteht es augenblicklich zu einer festen Masse, welche dann das Ansehen von krystallinischem weifsen Wachs oder Camphor hat. Beim langsamen Abkühlen krystallisirt es in prächtigen gekreuzten Blättchen von vollkommener Durchsichtigkeit, die zu farrnkrautähnlichen Massen sich vereinigen, mit zahlreichen, im rechten Winkel auf die ursprüngliche Axe stehenden

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 69, S. 162.

Aesten. Seine specifische Wärme beträgt zwischen 46° und 19° 0,450 (H. Kopp).

Ueber ein Mittel, das Benzol in kleinster Menge zu entdecken, s. weiter unten Nitrobenzol.

Die Frage über die chemische Constitution des Benzols ist bereits im Art. Anisol S. 291 besprochen. Wir nehmen mit grofser Wahrscheinlichkeit an, dass das Benzol die Wasserstoffverbindung des bis jetzt noch hypothetischen Phenylradicals $C_{12}H_5$ sey, und drücken demnach seine Zusammensetzung durch die rationelle Formel: $(C_{12}H_5).H$ aus. Da das nämliche Radical in der Benzoesäure als Paarling von $C_2$ präexistirt, so wird die Entstehung des Benzols aus letzterer durch folgende Gleichung leicht erklärt:

$$\underbrace{HO.(C_{12}H_5)\hat{}C_2,O_3}_{\text{Benzoesäure}} + 2(CaO.HO) = \underbrace{(C_{12}H_5).H}_{\text{Benzol}} + 2(CaO.CO_2) + 2HO.$$

## Abkömmlinge des Benzols.

Durch Einwirkung von Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlor, Brom u. a. auf das Benzol entsteht eine Reihe verschiedener Verbindungen, welche, obschon sie in ihren Eigenschaften gröfstentheils sehr von einander abweichen, doch zu dem Benzol noch in der allernächsten Beziehung stehen, wesshalb sie hier gemeinschaftlich abgehandelt werden sollen.

### Nitrobenzol.

Syn. Nitrobenzid. — Von Mitscherlich[1]) entdeckt. Formel: $(C_{12}H_5).NO_4$.

Gewöhnliche Salpetersäure und Benzol lassen sich zusammen destilliren, ohne merklich auf einander einzuwirken. Erwärmt man aber Benzol mit rauchender Salpetersäure, so findet plötzlich eine lebhafte Wärmeentwickelung statt, weshalb es zweckmäfsig ist, das Benzol nur in kleinen Mengen nach und nach der Säure zuzusetzen. Das hierbei gebildete Nitrobenzol bleibt in der warmen Salpetersäure aufgelöst, scheidet sich aber beim Erkalten, vollständiger durch Zusatz von Wasser, als ein gelblich gefärbtes, darin untersinkendes Liquidum wieder daraus ab. Durch Waschen mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Destillation kann es leicht rein erhalten werden. — Dieselbe Verbindung entsteht, nach Mulder, durch behutsames Erhitzen der nitrobenzoesauren (benzoesalpetersauren) Salze (s. Bd. I. S. 735).

Das Nitrobenzol ist eine gelblich gefärbte Flüssigkeit von intensiv süfsem Geschmack und eigenthümlichem, dem des Bittermandelöls sehr ähnlichen Geruch. Es ist im Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15° 1,209. Es siedet bei 213° und destillirt unverändert über. Bei —3° wird es fest, und schiefst dabei in Nadeln an. Seine Dampfdichte beträgt 4,40 (Mitscherlich), berechnet: 4,27.

Durch anhaltendes Kochen mit rauchender Salpetersäure, worin sich das Nitrobenzol auflöst, geht es zum Theil in Binitrobenzol über (Deville). Rascher erfolgt diese Umwandlung, wenn man es tropfenweise

---

[1]) Annalen der Physik. Bd. 31, S. 625.

in eine heifse Mischung von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure bringt (Hofmann u. Muspratt).

Verdünnte Schwefelsäure greift das Nitrobenzol nicht an; concentrirte löst es in der Kälte, zerlegt es aber beim Erhitzen unter Schwärzung und Entbindung von schwefeliger Säure.

Chlor und Brom wirken in der Kälte nicht darauf ein; leitet man sie mit den Dämpfen des Nitrobenzols durch eine glühende Röhre, so tritt unter Freiwerden von Chlorwasserstoffgas (Bromwasserstoff) Zersetzung ein.

Beim Erwärmen mit Kalium findet eine heftige Detonation statt, so dass die Gefäfse gesprengt werden. — Wässerige Kalilösung übt keine Einwirkung aus. Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge färbt es sich schnell rothbraun, und verwandelt sich in einen beim Erkalten in schwefelgelben Krystallen anschiefsenden Körper, das Azoxybenzid (s. d. S. 430).

Wasserstoff im status nascens oder Schwefelwasserstoffgas, wenn man es in eine mit Ammoniak gesättigte alkoholische Lösung von Nitrobenzol leitet, verwandeln dasselbe leicht und vollständig in Anilin (s. d. S. 237). Hierauf gründet sich das bereits S. 509 erwähnte von Hofmann[1]) angegebene Verfahren, die Gegenwart von Benzol in kleinster Menge zu entdecken. Man übergiefst nämlich einen Tropfen Benzol mit rauchender Salpetersäure und erwärmt, bis die Flüssigkeit eine strohgelbe Farbe angenommen hat, verdünnt mit viel Wasser, wodurch sich einige Tröpfchen Nitrobenzol abscheiden, und schüttelt die ganze Masse mit dem halben Volum Aether. Die dadurch erhaltene ätherische Lösung von Nitrobenzol wird abgehoben, mit einer Mischung von gleichen Volumen Alkohol und Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure versetzt und darauf mit einigen Stücken granulirten Zink in Berührung gebracht. Durch den hierbei in Menge frei werdenden Wasserstoff ist nach wenigen Minuten der gröfste Theil des in der Flüssigkeit aufgelösten Nitrobenzols in Anilin verwandelt. Wenn man alsdann mit Kali übersättigt, darauf von Neuem mit Aether schüttelt, welcher das freigewordene Anilin aus der Flüssigkeit aufnimmt, und einen Tropfen dieser Aetherauflösung, nachdem man den Aether durch gelindes Erwärmen auf einem Uhrglase verdunstet hat, mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Kalk versetzt, so erscheinen augenblicklich die purpurvioletten Wolken, welche das Anilin charakterisiren.

### Binitrobenzol.

Syn. Binitrobenzid. — Von Deville entdeckt. Formel: $C_{12}H_4N_2O_8 = \left(C_{12}\begin{cases}H_4\\NO_4\end{cases}\right).NO_4$

Diese Verbindung, welche, wie obige Formel ausdrückt, als Substitutionsproduct des Nitrobenzols angesehen werden kann, und die in der That auch in ihrem chemischen Verhalten mit dem Nitrobenzol nahe übereinstimmt, wird nach Deville[2]) erhalten, wenn man Benzol oder Nitrobenzol mit 5 bis 6 Theilen rauchender Salpetersäure anhaltend kocht, bis die Flüssigkeit etwa nur noch $^1/_5$ des anfänglichen Volumens beträgt. Auf Zusatz von Wasser schlägt es sich dann krystallinisch nie-

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 55, S. 200.
[2]) Ann. de Chim. et de Phys. [3] Tom. III, p. 187.

der. — Rascher gewinnt man dieselbe Verbindung, wenn man Benzol oder Nitrobenzol tropfenweise in eine Mischung von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure gießt, so lange die Flüssigkeiten sich noch mit einander mengen, und dies Gemenge einige Minuten lang im Sieden erhält. Beim Erkalten erstarrt dann die Flüssigkeit zu einem dicken Krystallbrei von Binitrobenzol (Muspratt u. Hofmann).

Auf die eine oder die andere Weise dargestellt, lässt sich das Binitrobenzol durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol leicht reinigen.

Es ist im Wasser unlöslich, im heißen Alkohol leicht löslich, und schießt daraus in langen, glänzenden, nadelförmigen Krystallen an. Es schmilzt bei 100°, und gesteht beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen Masse.

Wird eine alkoholische Auflösung von Binitrobenzol mit Ammoniakgas gesättigt, so nimmt die Flüssigkeit eine dunkelrothe Farbe an. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff geht dann die Verbindung unter reichlicher Abscheidung von Schwefel in Nitranilin (s. d. S. 255) über.

### Chlorbenzol; Chlorbenzid.

Die mit diesem Namen belegten Abkömmlinge des Benzols sind bereits Bd. II, S. 195 beschrieben. Fasst man die empirischen Formeln dieser Verbindungen (Chlorbenzol $= C_{12} H_6 Cl_6$; Chlorbenzid $= C_{12} H_3 Cl_3$), ihre Entstehung und ihr chemisches Verhalten, so weit dasselbe bekannt ist, ins Auge, so gewinnt die Vermuthung Wahrscheinlichkeit, dass das Chlorbenzol eine dem Oel des ölbildenden Gases ähnliche Constitution besitze, dass es nämlich als eine Verbindung von 1 Aeq. Chlorbenzid mit 3 Aeq. Chlorwasserstoff angesehen werden müsse. Das Chlorbenzid lässt sich als Substitutionsproduct des Benzols und nach der rationellen Formel: $\left(C_{12}\begin{cases}H_3\\Cl_2\end{cases}\right) Cl$, d. h. als Chlorür des gechlorten Phenylradicals, zusammengesetzt betrachten. Die rationelle Zusammensetzung des Chlorbenzols würde dann dieser Betrachtungsweise gemäfs durch die Formel: $\left(C_{12}\begin{cases}H_3\\Cl_2\end{cases}\right) Cl . 3 H Cl$ auszudrücken seyn.

### Brombenzol, Brombenzid.

Durch Einwirkung von Brom auf Benzol entsteht eine dem Chlorbenzol analoge Bromverbindung. Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Vereinigung statt, das Brom lässt sich sogar aus der Mischung gröfstentheils wieder abdestilliren. Erst wenn die Mischung den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt wird, tritt Vereinigung ein. Das Brombenzol scheidet sich dabei als ein fester, in Wasser unlöslicher, in Aether und Alkohol löslicher Körper ab. Beim Erhitzen für sich, besser mit Kalkerde- oder Barythydrat, verwandelt es sich unter Ausgabe von Bromwasserstoffsäure in Brombenzid, eine durch ihren intensiven Geruch ausgezeichnete Flüssigkeit (Mitscherlich). Beide Verbindungen sind nicht analysirt.

### Sulfobenzol.

Syn. Sulfobenzid, von Mitscherlich[1]) entdeckt. Formel:

[1]) Annalen der Physik, Bd. 31, S. 628.

$(C_{12}H_5).SO_2$. Wie bereits im Art. Benzidunterschwefelsäure Bd. I. S. 727 angegeben, wird dieser Körper bei der Darstellung jener Säure stets als Nebenproduct, jedoch immer nur in geringer Menge erhalten. Er bildet sich in gröfserer Menge beim Zusammenbringen von Benzol mit wasserfreier Schwefelsäure. Beide vereinigen sich, ohne dass schweflige Säure frei wird, zu einer zähen Flüssigkeit, welche sich in wenig Wasser vollständig auflöst, die aber auf Zusatz von viel Wasser eine krystallinische Substanz, das Sulfobenzol (etwa 5 bis 6 Procent von angewandtem Benzol), fallen lässt. Dieselbe kann durch Auswaschen mit Wasser von der anhängenden Säure befreit und durch Umkrystallisiren aus Aether weiter gereinigt werden.

Das Sulfobenzol schiefst daraus in ziemlich grofsen, bestimmbaren Krystallen an. Es ist geruch- und geschmacklos; in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol auflöslich, schmilzt bei 100° zu einer durchsichtigen farblosen Flüssigkeit; siedet bei einer Temperatur, welche zwischen dem Kochpunkt des Quecksilbers und Schwefels liegt. Es wird nicht von den Alkalien gelöst; dagegen ist es in Säuren löslich, wird aber von Wasser unverändert wieder daraus gefällt. Mit Schwefelsäure erhitzt, vereinigt es sich mit derselben zu einer eigenthümlichen Säure, welche mit Baryt ein lösliches Salz bildet (vielleicht Benzidunterschwefelsäure). Es lässt sich mit Salpeter oder chlorsaurem Kali erhitzen und davon abdestilliren, ohne davon zersetzt zu werden. Wenn man es aber in diese Substanzen einträgt, nachdem dieselben bis zur beginnenden Zersetzung erhitzt waren, so wird es mit Detonation zerlegt. — Chlor und Brom wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf ein; erst wenn man es bis zum beginnenden Kochen in jenen Gasen erhitzt, findet Zersetzung und Bildung von Chlorbenzol (Brombenzol) statt. *H. K.*

Benzolin, syn. mit Amarin, (s. d. S. 145).

Benzolon, von Rochleder entdeckt, entsteht durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Hydrobenzamid (s. dieses Verwandlungen durch Alkalien, Bd. III, S. 946). *Fe.*

*Benzon Die bei der trockenen Destillation des trockenen (vom Krystallwasser befreiten) benzoesauren Kalks auftretenden Producte sind, nach Chancel[1]), keineswegs so einfach, als man früher geglaubt hat. Einerseits entwickeln sich verschiedene brennbare Gase in grofser Menge, andererseits ist die Benzon genannte überdestillirende Flüssigkeit ein Gemenge mehrerer Verbindungen. Wie schon Péligot beobachtete, enthält dieselbe Benzol, welches man von den übrigen schwer flüchtigen Körpern durch Destillation leicht trennen kann, ferner eine feste krystallinische Substanz von der Zusammensetzung des Benzons (Chancel's Benzophenon) und eine Flüssigkeit (Peligot's Benzon), welche die Krystallisation des festen Körpers verhindert. Naphtalin konnte Chancel nicht darin auffinden, aber zwei andere damit isomere Kohlenwasserstoffe, wovon der eine sehr leicht krystallisirt, bei 92° schmilzt, der andere weniger gut krystallisirt, bei 65° schmilzt, und in Alkohol und Aether viel weniger löslich ist. Letzterer besitzt einen Rosen-Geruch,

[1]) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt, 1849. p. 87.

und läßt sich durch trockene Destillation einer Mischung von trockenem bezoesaurem Kalk und Kali-Kalk in ziemlich beträchtlicher Menge gewinnen. *H. K.*

Benzonitril[1]), (Stickstoffbenzoyl, Phenylcyanür), Product der trockenen Destillation des benzoesauren Ammoniaks; von Fehling entdeckt:

Formel: $C_{14}H_5N = (C_{12}H_5)C_2N$.

Diese bislang für die Stickstoffverbindung des hypothetischen Benzoylradicals gehaltene Substanz bildet sich, wenn man benzoesaures Ammoniak aus einer Retorte wiederholt destillirt. Sobald das Salz geschmolzen ist, setzt sich unter reichlicher Entbindung von freiem Ammoniak im Hals der Retorte ein Sublimat ab, und zuletzt, etwa nach einer Stunde, gehen nebst Wasser Oeltropfen in die Vorlage über, welche einen starken Bittermandelölgeruch besitzen. Man erhält mehr davon, wenn man die ganze in der Vorlage und dem Retortenhals condensirte feste Masse in Wasser löst, die Lösung, der man ein wenig kohlensaures Ammoniak zugesetzt hat, in die Retorte zurückgießt und mit gut abgekühlter Vorlage destillirt. Mit dem Wasser destillirt dann gleich anfangs jenes Oel über. Man hebt, sobald Nichts mehr davon übergeht, dasselbe ab, bringt darauf den in der Retorte befindlichen Rückstand vollends zur Trockne, sublimirt aufs Neue, und wiederholt die ganze Operation viele Male. Aus 12 Unzen Benzoesäure kann man auf diese Weise in 5 Tagen mehrere Unzen unreines Benzonitril erhalten. Zur weiteren Reinigung desselben wird es mit etwas salzsäurehaltigem Wasser geschüttelt, dann noch einige Male mit reinem Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt.

Diese Verbindung soll, nach Laurent und Chancel, ebenfalls entstehen, wenn man Dämpfe von benzoesaurem Ammoniak über erhitzten Baryt leitet, wobei letzterer rothglühend wird.

Das reine Benzonitril bildet ein klares farbloses Liquidum von starkem, aber angenehmen bittermandelölartigem Geruch und brennendem Geschmack. Es löst sich wenig im kalten Wasser, theilt demselben jedoch seinen Geruch mit; 100 Thle. kochendes Wasser nehmen 1 Thl. davon auf und bilden damit eine wenig trübe Flüssigkeit, welche die Verbindung beim Erkalten in ölartigen Tropfen wieder absetzt. Mit Alkohol und Aether ist es in allen Verhältnissen mischbar.

Es sinkt in kaltem Wasser zu Boden, aber beim Erwärmen wird es leichter als dieses. Sein specif. Gewicht beträgt bei $15^0 = 1{,}0073$. Es siedet bei $191^0$, ist entzündlich und brennt mit leuchtender rußender Flamme. Sein Lichtbrechungscoefficient ist $= 1{,}503$. Die Dampfdichte ist $= 3{,}61$. Kalilauge verändert das Benzonitril in der Kälte nicht; wird es aber damit gekocht, so findet reichliche Ammoniak-Entwickelung statt und in der Flüssigkeit findet sich Benzoesäure an Kali gebunden. Dieselbe Umwandlung des Benzonitrils in Benzoesäure und Ammoniak durch Assimilation von 3 Aeq. Wasser bewirken verdünnte kochende Säuren. Sie geht nach folgender Gleichung von Statten:

$$\underbrace{C_{14}H_5N}_{\text{Benzonitril}} + 3HO + HO.SO_3 = \underbrace{HO.C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoesäure}} + NH_4O.SO_3.$$

[1]) Fehling, Annalen der Chemie, Bd. 49. S. 91. — Cahours, Compt. rend. de l'Acad. T. XXVII, p. 239. — Laurent u. Chancel, Compt. rend. par Laurent u. Gerhardt, 1849. p. 117. u. Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1849 S. 327 Note.

Wird Benzonitril mit rauchender Salpetersäure nur kurze Zeit lang gelinde erwärmt, (wobei es sehr darauf ankommt, nicht zu lange zu kochen), und die Lösung darauf mit Wasser verdünnt, so schlägt sich ein fester weifser Körper, das

Nitrobenzonitril: $C_{14}H_4N_2O_4 = (C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right.)C_2N$, nieder.

Dasselbe ist in Säuren löslich und wird durch Wasser wieder daraus gefällt. Auch heifses Wasser löst die Verbindung in beträchtlicher Menge auf, setzt sie aber beim Erkalten in kleinen weifsen seideglänzenden Nadeln wieder ab. Beim Erhitzen giebt sie einen stark zum Husten reizenden Dampf aus und hinterlässt Kohle. Durch Kochen mit Säuren und Alkalien wird sie analog dem Benzonitril in Nitrobenzoesäure und Ammoniak verwandelt (Gerland). Diese Verbindung lässt sich nicht durch trockene Destillation von nitrobenzoesaurem Ammoniak gewinnen; vielmehr tritt hierbei als Zersetzungsproduct nur Nitrobenzamid auf (s. Benzamid).

Beim Erhitzen des Benzonitrils mit Kalium entsteht neben verschiedenen anderen Zersetzungsproducten Cyankalium.

Das Benzonitril geht mit Schwefelwasserstoff direct eine Verbindung ein; sie entsteht, wenn eine schwach ammoniakalische Alkohollösung desselben mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt wird. Die Lösung färbt sich dabei dunkelgelb; wenn man sie bis zum Viertel ihres Volumen verdampft und darauf mit Wasser versetzt, so schlagen sich reichliche Flocken einer schwefelgelben Substanz nieder, welche in kochendem Wasser vollkommen löslich ist, und beim langsamen Erkalten in langen schwefelgelben Nadeln anschiefst (Cahours).

Sie ist nach der empirischen Formel: $C_{14}H_7NS_2$ zusammengesetzt, und lässt sich demnach entweder als Benzamid betrachten, worin die beiden Sauerstoffäquivalente durch Schwefel vertreten sind $= (C_{12}H_5)\ddot{C}_2\left\{\begin{matrix}S_2\\NH_2\end{matrix}\right.$ oder als eine Verbindung von Benzonitril mit Schwefelwasserstoff ansehen $= (C_{12}H_5)C_2N.2HS$. Cahours nennt sie geschwefeltes Benzamid (benzamid sulfuré).

Durch Quecksilberoxyd wird diese Verbindung zersetzt, indem sich Schwefelquecksilber bildet und Benzonitril regenerirt. Kalium zerlegt sie unter Bildung von Schwefelkalium und Cyankalium.

Das Benzonitril ist isomer mit Laurent's Benzoylazotid (s. d. unten). In Betreff seiner chemischen Constitution sind die Ansichten der Chemiker getheilt. Mit gröfster Wahrscheinlichkeit ist es als die Cyanverbindung des Phenylradicals zu betrachten, und steht demnach zu der Benzoesäure in derselben Beziehung, wie das Cyanmethyl zur Essigsäure, das Cyanäthyl zur Propionsäure etc. (s. Art. Nitrile.) *H. K.*

Benzophenid nennen Laurent und Gerhardt einen zusammengesetzten Aether, benzoesaures Phenyloxyd (s. d. unter Benzoesaure Salze), welches sie durch Zusammenbringen von sog. Chlorbenzoyl mit Phenyloxydhydrat erhalten haben. *H. K.*

Benzophenon, ein von Chancel aufgefundener Bestandtheil der Producte von der trockenen Destillation des benzoesauren Kalkes (s. Benzon S. 512.)

Formel: $C_{13}H_5O$ oder $C_{26}H_{10}O_2$ (Chancel).

Wenn das rohe Benzon, nachdem es durch fractionirte Destillation

von dem flüchtigen Benzol befreit ist, in einem verschlossenen Gefäfse einige Wochen lang sich selbst überlassen wird, so bedeckt sich der Boden desselben nach und nach mit einer festen Kruste, welche sich leicht abnehmen lässt. Dieser Körper wird zwischen Fliefspapier ausgepresst, und darauf aus einer Mischung von Alkohol und Aether umkrystallisirt; er besitzt dann obige Zusammensetzung. — Man erhält denselben ebenfalls durch Behandlung des nämlichen rohen Productes mit concentrirter Schwefelsäure. Es löst sich darin auf, und wenn man diese Lösung nach einigen Tagen mit einer geringen Menge Wasser versetzt, so dass sie eben anfängt milchig zu werden, so überzieht sie sich nach Verlauf von einiger Zeit mit einer ziemlich starken krystallinischen Kruste von Benzophenon.

Am zweckmäfsigsten behandelt man das rohe rectificirte, vom Benzol befreite Benzon mit concentrirter Salpetersäure, welche eine lebhafte Zersetzung der flüssigen, die Krystallisation des darin aufgelösten Benzophenon hindernden Verbindungen unter reichlicher Entwickelung von salpetrigsauren Dämpfen hervorruft. Wenn man Sorge trägt, dass die Zersetzung nicht zu weit geht, so erhält man eine braune zähe, in Wasser unlösliche, in einer Mischung von Alkohol und Aether leicht lösliche Masse. Auf Zusatz von Schwefelammonium zu der Auflösung derselben in Aether-Alkohol findet sich das Gefäfs nach 2 bis 3 Tagen mit prachtvollen, goldglänzenden Krystallen von Benzophenon angefüllt, welche die Flüssigkeit nach allen Richtungen hin durchstrahlen. Sie lassen sich durch Auspressen und Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol leicht rein darstellen, woraus sie besonders durch freiwillige Verdunstung in grofsen durchscheinenden, schwach bräunlich gefärbten Prismen von 2 — 3 Centimeter Länge anschiefsen (gerade Prismen mit rhombischer Basis).

Das Benzophenon ist in Wasser unlöslich, ziemlich leicht in Alkohol, in grofser Menge in Aether löslich. Es besitzt einen angenehmen, ätherartigen Geruch, welcher mit dem des Benzoeäthers einige Aehnlichkeit hat. Bei 46° schmilzt es zu einem dicken Oel, welches bei niederer Temperatur von selbst nicht erstarrt, sondern erst durch Bewegung wieder fest wird. — Es siedet bei 315°, und lässt sich bei dieser Temperatur unzersetzt vollständig überdestilliren. Der Dampf desselben ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme.

Durch Erhitzen mit Kali-Kalk bei circa 260° zerlegt sich das Benzophenon ohne Freiwerden von Wasserstoff mit den Elementen von 1 Aeq. Wasser geradeauf in Benzoesäure und Benzol, welches vollkommen rein überdestillirt, nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{26}H_{10}O_2}_{\text{Benzophenon}} + KO.HO = \underbrace{KO.C_{14}H_5O_3}_{\text{benzoes. Kali}} + \underbrace{C_{12}H_6}_{\text{Benzol}}$$

Schwefelsäure und Salpetersäure lösen das Benzophenon auf, ohne es zu zersetzen; durch Zusatz von Wasser wird es unverändert wieder abgeschieden. Rauchende Salpetersäure greift es in der Wärme an, und verwandelt es in ein dickflüssiges Oel, welches sich lange Zeit flüssig erhält. Dies ist

Binitrobenzophenon: $C_{13}H_4(NO_4)O$ oder $C_{26}H_8(NO_4)_2O_2$ (Chancel). Mit Aether übergossen, löst es sich rasch, aber setzt sich fast augenblicklich in Form eines schwach gelblich gefärbten, krystallinischen Pulvers wieder ab. Durch Schwefelammonium erleidet es die gewöhnliche Veränderung der Untersalpetersäure enthaltenden Verbindungen

und verwandelt sich durch Austausch von $\ddot{N}O_4$ gegen $\ddot{N}H_2$ in einen basischen Körper, das

Flavin

von der Formel: $C_{13}H_6\ddot{N}O$ oder $C_{26}H_{12}N_2O_2$ (Laurent u. Chancel[1]).

Man erhält diese Basis viel einfacher auf die Weise, dass man das bei der Rectification des rohen Benzons zuletzt übergehende Destillat einige Stunden lang mit rauchender Salpetersäure kocht. Auf Zusatz von Wasser fällt alsdann ein dickes gelbes Oel nieder, wovon ein Theil in der Kälte flüssig bleibt, ein anderer zu einer weichen harzartigen Masse gesteht, welche selbst nach mehreren Tagen nicht fest wird. Die darüberstehende Salpetersäure wird abgegossen, das Oel mit Alkohol gewaschen, und dann in wenig Aether gelöst, womit es nach 24 Stunden zu einer gelben krystallinischen Masse gesteht. Wenn man dieselbe mit einer Mischung von Alkohol und Aether versetzt und auf ein Filter bringt, so bleibt die krystallinische Substanz darauf zurück. Dieselbe ist ein Gemenge verschiedener Körper, welche sich durch wiederholte Krystallisationen nicht trennen lassen. Sie wird in der Kälte mit einer Mischung von Schwefelammonium, Alkohol und Aether zersetzt; der gröfste Theil löst sich auf, und nach Verlauf von 24 Stunden scheidet sich das Flavin in Nadeln ab. Man bringt dasselbe aufs Filter, und löst in Salzsäure auf, um es von beigemengtem Schwefel und den fremden Stoffen zu befreien. Zur völligen Reinigung fällt man die Auflösung mit Ammoniak, filtrirt, löst abermals in Chlorwasserstoffsäure, fügt Alkohol hinzu, und neutralisirt die zum Kochen erhitzte Flüssigkeit mit Ammoniak. Beim Erkalten krystallisirt dann das Flavin in feinen, farblosen oder nur schwach gelblich gefärbten Nadeln aus.

Es ist in Wasser fast ganz unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Mit festem kaustischen Kali erhitzt, entbindet es einen ölartigen Körper mit basischen Eigenschaften, welcher sich in Säuren löst.

Das chlorwasserstoffsaure Flavin krystallisirt aus der wässerigen Lösung in langen Blättchen. Es ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas weniger löslich. Für sich erhitzt, zerlegt es sich und giebt ein weifses pulverförmiges Sublimat, und einen voluminösen kohligen Rückstand.

Flavin-Platinchlorid: $C_{13}H_6\ddot{N}O, H\ddot{C}l + Pt\ddot{C}l_2$ oder $C_{26}H_{12}N_2O_2, 2H\ddot{C}l + 2Pt\ddot{C}l_2$ (Laurent u. Chancel), schlägt sich beim Vermischen concentrirter Lösungen von Platinchlorid und salzsaurem Flavin als gelbes Pulver nieder, welches, bei 140° getrocknet, obige Zusammensetzung besitzt.

Es verdient Beachtung, dass das von Peligot untersuchte flüssige Benzon und das daraus gewonnene feste Benzophenon Chancel's gleiche Zusammensetzung haben. Ob aber letzteres in jenem fertig gebildet vorhanden sey, wie Chancel anzunehmen scheint, ist noch keineswegs erwiesen, selbst nicht durch die Erfahrung, dass sich das Benzophenon bei längerem Stehen des rectificirten Benzons krystallinisch abscheidet. Es ist eben so gut denkbar, dass das Benzon im Laufe der Zeit eine metamere Umsetzung seiner Elemente erleidet, in Folge deren das Benzophenon (vielleicht ein Körper von doppelt so hohem Aequivalentgewicht) daraus entsteht. *H. K.*

---

[1]) Comptes rendus par Laurent et Gerhardt. 1849. p. 115.

Benzostilbin, von Rochleder entdeckt, entsteht beim Schmelzen von Hydrobenzamid mit Kalihydrat (s. Hydrobenzamid, Verwandlungen durch Alkalien, Bd. II, S. 946). *Fe.*

*Benzoyl. Es ist bereits Bd. I. S. 743 angegeben, dass über die Constitution der Benzoylverbindungen zwei verschiedene Ansichten herrschen, und dass Berzelius gegen die ursprüngliche Hypothese, der zu Folge man in der Benzoesäure und den entsprechenden Chlor-, Brom- u. s. w. Verbindungen ein sauerstoffhaltiges Radical von der Form $C_{14}H_5O_2$ annahm, die Vorstellung geltend zu machen versucht hat, dass die Annahme sauerstoffhaltiger Radicale einen Widerspruch in sich schliefse. Die von Berzelius hierfür angeführten Argumente anerkennend, hat man gegenwärtig fast allgemein die Meinung adoptirt, dass der Kohlenwasserstoff $C_{14}H_5$ das eigentliche Radical der Benzoylverbindungen ausmache, aber gleichwohl der Kürze halber die Namen Benzoylchlorid, Benzoylsulfid etc. für das Oxychlorid, Oxysulfid etc. dieses Radicals beibehalten. Weniger Beifall hat die Ansicht gefunden. dass z. B. das sog. Benzoylchlorid eine Verbindung von der Form: $C_{14}H_5Cl_3 + 2C_{14}H_5O_3$ sey, wie Berzelius sich vorstellte. Denn abgesehen von der an und für sich geringen Wahrscheinlichkeit so complicirter Formeln, steht dieser Vorstellung auch der Umstand entgegen, dass das ebenfalls in die Reihe der sog. Benzoylverbindungen gehörende Benzamid: $C_{12}H_5O_2, NH_2$ sich nicht wohl durch eine entsprechende Formel (nämlich $C_{14}H_5(NH_2)_3 + 2(C_{14}H_5O_3)$ ausdrücken lässt. Die meisten Chemiker betrachten deshalb mit Liebig das Benzoylchlorid etc. als eine der hypothetisch wasserfreien Benzoesäure entsprechende Sauerstoffverbindung des Radicals $C_{14}H_5$, worin 1 Aeq. Chlor die Stelle von 1 Aeq. Sauerstoff einnimmt, $= (C_{14}H_5)\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.$.

Es dürfte gegenwärtig der Zeitpunkt gekommen seyn, wo die Frage wieder aufgenommen werden muss, ob die Annahme sauerstoffhaltiger Radicale nicht ihre volle Berechtigung habe. Die höchst merkwürdigen Resultate, zu denen die neuesten Untersuchungen Frankland's, Löwig's und Hofmann's über verschiedene organische Radicale geführt haben, und die wohl nicht mehr in Abrede zu stellende Fähigkeit gewisser organischer Radicale, Chlor, Untersalpetersäure u. a. an der Stelle von Wasserstoff in sich aufzunehmen, scheinen zur Genüge anzudeuten, dass unsere bisherigen Vorstellungen von dem Charakter der Radicale im Allgemeinen noch sehr mangelhaft und beschränkt gewesen sind. Es wäre denkbar, dass die beiden Radicale $C_{14}H_5$ und $C_{14}H_5O_2$ neben einander existiren, ersteres vielleicht in dem Bittermandelöl: $(C_{14}H_5)O.HO$, letzteres in der Benzoesäure: $(C_{14}H_5O_2)O$, gleich wie Viele die Schwefelsäure als Oxyd des Atomcomplexes $SO_2$ betrachten, von dem es erwiesen ist, dass er in verschiedenen Substitutionsproducten die Stelle eines einfachen Elements vertreten kann.

Ueber die chemische Constitution des Radicals $C_{14}H_5$ selbst hat Kolbe[1]) die Hypothese zu begründen versucht, dass darin nicht alle 14 Kohlenstoffäquivalente gleiche Functionen haben, dass es vielmehr ein gepaartes Radical sey, nämlich $C_2$ mit dem Phenylradical $C_{12}H_5$ als Paarling enthalte. Diese Ansicht gründet sich einerseits auf die Eigen-

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 75, S. 211 ff.

schaft der Benzoesäure, direct Phenylverbindungen, wie Benzol: $(C_{12}H_5)H$, Benzonitril: $(C_{12}H_5)C_2N$ u. a. zu erzeugen, anderseits und hauptsächlich auf die Analogie derselben mit den fetten Säuren, deren Radicale ebenfalls das allen gemeinschaftliche Glied: $C_2$ enthalten, in den verschiedenen Säuren mit verschiedenen Aetherradicalen als Paarlingen verbunden.

Dieser Betrachtungsweise gemäfs kommt den Benzoylverbindungen und den Abkömmlingen derselben die im Art. Anisyl S. 296 angegebene rationelle Zusammensetzung zu (Vergl. Art. Radicaltheorie). *H. K.*

Benzoylanilid[1]). Product der Einwirkung von Anilin auf Benzoylwasserstoff (vergl. Benzoylwasserstoff, Verwandlungen, im Suppl.). Von Laurent und Gerhardt 1850 entdeckt.

Formel $= C_{26}H_{11}N = C_{14}H_5, C_{12}H_6N$.

Man erhält diese Verbindung, wenn man gleiche Volumina getrocknetes Anilin und trockenen Benzoylwasserstoff mengt; beim Erwärmen sieht man alsbald Wasser sich abscheiden; nach einiger Zeit wird die Masse in der Regel fest und krystallinisch, dabei aber etwas gefärbt; zuweilen bleibt sie flüssig, gesteht aber, wenn man sie in Wasser gieſst. Man presst sie alsdann aus, um den flüssigen Antheil zu trennen, destillirt sie, um sie farblos zu erhalten, und löst das Destillat in warmem Alkohol, woraus es beim Erkalten in schönen glänzenden Blättchen krystallisirt.

Das Benzoylanilid ist unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol oder Aether; es ist leicht schmelzbar, und destillirt bei hoher Temperatur unverändert über. Es enthält die Elemente von 1 Aeq. Anilin und 1 Aeq. Benzoylwasserstoff minus 2 Aeq. Wasser.

$$\underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoyl-wasserstoff}} = \underbrace{C_{26}H_{11}N}_{\text{Benzoylanilid.}} + 2\,HO.$$

Das Benzoylanilid zeigt eigentlich keine basische Eigenschaften, doch wird es in Berührung mit Essigsäure oder Salzsäure flüssig; es löst sich nicht in Essigsäure, wohl aber in der Wärme in concentrirter Salzsäure und zwar ohne merkbare Zersetzung, denn Ammoniak fällt es aus der Lösung unverändert.

Wird Brom zu der alkoholischen Lösung von Benzoylanilid gesetzt, so erfolgt eine heftige Einwirkung, beim Erkalten krystallisirt Tribromanilin $(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br_3\end{matrix}\right\}N$. — Concentrirte Schwefelsäure löst das Benzoylanilid mit gelblicher Farbe, Wasser fällt aus der Lösung Benzoylwasserstoff, während schwefelsaures Anilin gelöst bleibt. — Rauchende Salpetersäure löst das Anilid in der Kälte mit dunkelgrüner Farbe, Wasser zersetzt die Lösung, es scheidet sich Benzoylwasserstoff ab, während salpetersaures Anilin gelöst bleibt.

Siedende Kalilauge zersetzt dagegen die Verbindung kaum. *Fe.*

Benzoylazotid — Nitrobenzoyl, Benzazotid. — (Vergl. Bd. I, S. 744.) Von Laurent entdeckt.

Formel: $C_{14}H_5N$ oder $C_{28}H_{10}N_2$.

---

[1]) Compt. rend. des trav. de ch. par Laurent et Gerhardt, Avril 1850, p. 117.

Wird rohes Bittermandelöl mit Ammoniak übergossen, so lösen Alkohol und Aether nach einander Hydrobenzamid, Benzhydramid und Azobenzoyl auf, und es bleibt das Benzoylazotid als ein weifses krystallinisches Pulver zurück.

Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man trockenes Ammoniakgas bis zur Sättigung in rohes Bittermandelöl leitet, welches auf 100° erwärmt ist, die Flüssigkeit darauf in Aether-Weingeist löst, und dann 3—4 Tage sich selbst überlässt. Es bildet sich ein krystallinischer Bodensatz, der mit Alkohol ausgekocht, Benzoylazotid zurücklässt (Laurent und Gerhardt)[1]). Diese Verbindung ist farblos, nur in 350—400 Thln. von kochendem Alkohol löslich, krystallisirt aus der siedenden Lösung beim Erkalten in mikroskopischen, sehr unregelmäfsigen Krystallen, die gerade Säulen mit rhombischer Basis sind. In Aether sind sie so schwer löslich wie in Alkohol. Vorsichtig erhitzt schmelzen sie, beim Erkalten wird ein kleiner Theil krystallinisch, die Hauptmasse ist glasartig; stärker erhitzt werden sie zersetzt, es bildet sich ein Oel und ein krystallinischer Körper, in welchem Amaron und Lophin (s. d. Art.) enthalten ist. — Wird Benzoylazotid mit Alkohol und Salzsäure gekocht, so zersetzt es sich langsam unter Entwikelung von Cyanwasserstoff; mit Kalilauge längere Zeit in Berührung bilden sich andere mikroskopische Krystalle, welche eben so unlöslich sind.

Das Benzoylazotid ist isomer mit dem Benzonitril. — *Fe.*

*Benzoylchlorid: $C_{14}H_5O_2Cl = (C_{12}H_5)^{\cdot}C_2\begin{cases}O_2\\Cl\end{cases}$. Während man früher diesen Körper nur aus Benzoylwasserstoff mit Chlor hervorzubringen wusste, hat Cahours[2]) gezeigt, dass er sich direct und in reichlicher Menge auch aus der Benzoesäure darstellen lässt. Wenn man nämlich trockene Benzoesäure und Phosphorsuperchlorid in einer Retorte zusammen gelinde erwärmt, so tritt plötzlich eine heftige Reaction ein, und es destillirt unter Entbindung von salzsauren Dämpfen eine stark saure rauchende Flüssigkeit in die Vorlage über, ein Gemenge von Phosphorbioxychlorid, unverändertem Phosphorsuperchlorid und Benzoylchlorid. Wenn man dieselbe einer fractionirten Destillation unterwirft, so geht zuerst Phosphorbioxychlorid über. Was zuletzt zwischen 195° und 200° überdestillirt, ist fast ganz reines Benzoylchlorid. Durch Behandlung des letzteren mit einer kleinen Menge kalten Wassers werden die etwa noch beigemengten Chlor- Phosphorverbindungen rasch zerstört, während es selbst nur eine geringe Veränderung erleidet. Es wird dann mit einer Pipette vom darüber stehenden Wasser getrennt und über Chlorcalcium getrocknet.

Jene Bildungsweise wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\underbrace{HO.C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoesäure.}}, + PCl_5 = \underbrace{C_{14}H_5O_2Cl}_{\text{Benzoylchlorid}} + P\begin{cases}O_2\\Cl_3\end{cases} + HCl$$

Das specif. Gewicht des Benzoylchlorids ist, nach Cahours, bei 15° = 1,25, sein Siedepunkt 196°. Seine Dampfdichte beträgt 4,987 (berechnet 4,901).

---

[1]) Comptes rendus des trav. de chim. Avril 1850, pag. 114.
[2]) Ann. de Chim. et de Phys. [3] Tom. XXIII, p. 334.

Dieselbe Zersetzung, welche die freie Benzoesäure durch Phosphorsuperchlorid erfährt, erleidet auch das benzoesaure Kali, dagegen bleibt benzoesaures Aethyloxyd, mit Phosphorsuperchlorid destillirt, unverändert. Nitrobenzoesäure wird davon unter ähnlichen Erscheinungen, wie bei der Benzoesäure beobachtet sind, umgewandelt in

Nitrobenzoylchlorid: $C_{14}H_4(NO_4)O_2Cl = \left(C_{12}\begin{Bmatrix}H_4\\NO_4\end{Bmatrix}\right)C_2\begin{Bmatrix}O_2\\Cl\end{Bmatrix}$.

Dasselbe ist eine schwere gelbe Flüssigkeit, in Wasser unlöslich Es siedet zwischen 265° und 268°. An feuchter Luft zerlegt es sich allmälig in Salzsäure und Nitrobenzoesäure. Eine siedende concentrirte Kalilösung bewirkt diese Zersetzung sogleich. Trockenes Ammoniak verwandelt es in eine feste Masse, die sich in kochendem Wasser ziemlich leicht löst, beim Erkalten schiefst daraus ein Körper in gelben Nadeln an, wahrscheinlich Nitrobenzamid (s. d. unter Benzamid S. 482). *H. K.*

## Benzoylhydrat (*Hydrate de benzoïle.* Laurent's *Benzoate d'hydrure*). — Syn. Hypobenzoilige Säure, Stilbenüberoxyd, Stilbinige oder stilbilige Säure, Stilbilsäure von Berzelius.

Nach Laurent's älterer Analyse: $C_{56}H_{23}O_{11}$ oder vielleicht $C_{14}H_6O_3$.
„ „ späterer Untersuchung: $HO.C_{28}H_{11}O_4$.
„ „ und Gerhardt's neuester Angabe[1]): $C_{44}H_{18}O_8$.

Dieser Körper ist von Laurent besonders durch Einwirkung von Chlorschwefel oder von Schwefelsäure auf gewöhnliches Bittermandelöl erhalten. Er glaubte zuerst, dass derselbe der Zusammensetzung nach als ein Hydrat des Benzoyls ($HO.C_{14}H_5O_2$) anzusehen sey; später nahm er, nur auf den Grund der Analyse hin, in der Säure das Radical Stilben ($C_{28}H_{11}$) an. Berzelius hält es für wahrscheinlich, dass die Verbindung Schwefel enthalte. Nach der neuesten Analyse haben Laurent u. Gerhardt für diese Verbindung die Formel $C_{44}H_{18}O_8$ ($2HO.C_{44}H_{16}O_6$ ?) aufgestellt; nach ihrer Ansicht entsteht sie durch Einwirkung der Schwefelsäure auf 3 Aeq. Benzoylwasserstoff, 1 Aeq. Cyanwasserstoff und 2 Aeq. Wasser, wobei sich 1 Aeq. der neuen Verbindung und 1 Aeq. Ammoniak ($NH_3$) bilden. Demnach ist die Bildung dieses Körpers ganz analog der der Mandelsäure (s. d. Art.), und sie enthält die Elemente von 1 Aeq. Ameisensäure und 3 Aeq. Benzoylwasserstoff minus 1 Aeq. Wasser.

Nach diesen neueren Untersuchungen, die noch der weiteren Ausführung und Bestätigung bedürfen, wäre der Name Benzoylhydrat durchaus unpassend; um den Körper richtig benennen zu können, erscheint es aber zweckmäfsiger, eine nähere Untersuchung abzuwarten. Man hat diese Verbindung auch öfterer mit dem von Liebig untersuchten benzoësauren Benzoylwasserstoff ($C_{42}H_{18}O_8$) für identisch gehalten; abgesehen von der Differenz in der Zusammensetzung, die doch zu bedeutend für Beobachtungsfehler ist, zeigen sich so grofse Verschiedenheiten in den wesentlichen Reactionen, dass man bis jetzt an der Identität zweifeln muss.

---

[1]) Compt. rend. des trav. de chim. par Laurent et Gerhardt, Avril 1850, p. 117.

Das Benzoylhydrat wird erhalten, wenn man wasserfreie Schwefelsäure in Bittermandelöl leitet, bis die Masse erstarrt; sie wird nun mit Wasser verdünnt, die oben auf schwimmende halb feste Schicht zuerst mit kaltem Aether-Weingeist abgewaschen, und dann aus kochendem Weingeist krystallisirt.

Aehnlich erhält man die Verbindung beim Vermischen von 1 Vol. rauchender Schwefelsäure mit 3 Vol. Bittermandelöl, zuweilen auch mit gewöhnlicher Säure. Doch auch bei gleichem Verfahren erhält man nicht immer dasselbe Product, welches daher äufserst schwierig in hinreichender Menge zur Untersuchung zu gewinnen ist.

Wird Chlorschwefel mit Bittermandelöl gemischt und die Masse nach 24 Stunden mit Aether und wässerigem Ammoniak geschüttelt, so erhält man eine ätherische Lösung von Benzoylhydrat.

Es krystallisirt aus seinen Lösungen in zwei verschiedenen Formen, und danach unterscheidet Laurent: schiefwinkliges und rechtwinkliges Benzoylhydrat.

Das schiefwinklige Benzoylhydrat ist farb- und geruchlos, leicht löslich in Aether oder siedendem Alkohol, und krystallisirt daraus in schiefen, rectangulären Säulen; die Lösung röthet nicht Lackmus. Das Benzoylhydrat löst sich nicht in Ammoniak; es schmilzt bei 160°, beim Erkalten bleibt es durchsichtig; stärker an der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt ohne Rückstand. — Bei der trockenen Destillation geht ein Oel über, wovon Aether nur einen Theil löst. — Chlor zerlegt es in der Wärme unter Entwickelung von Salzsäure, man erhält ein Gemenge verschiedener Producte. — Durch kochende Salpetersäure wird es langsam zersetzt, ohne dass sich Benzoesäure bildet; Nordhäuser Schwefelsäure löst es in der Wärme, Wasser fällt es daraus, aber nicht unverändert; mit der Schwefelsäure erhitzt wird es zerlegt, unter Entwickelung von Kohlenoxyd und mit Zurücklassung einer braunen in Ammoniak zum Theil löslichen Substanz vom Geruch des Bittermandelöls. Kochende Kalilauge zersetzt es nicht in Benzoesäure und Bittermandelöl (s. benzoesaurer Benzoylwasserstoff, Bd. I, S. 748); es wird aber durch sehr concentrirte Kalilauge flüssig, indem sich eine Verbindung von Kali mit der Substanz bildet: $KO.C_{28}H_{11}O_4$ (Laurent), oder nach der neuesten Formel vielleicht $(3\,KO.2\,C_{44}H_{16}O_6)$ eine Verbindung, welche sich nicht in concentrirter Lauge, wohl aber in verdünnter löst. Dieses Kalisalz ist in Aether unlöslich, in Alkohol aber löslich.

Wird das schiefwinklige Benzoylhydrat eine Zeitlang im Schmelzen erhalten und dann aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man rechtwinkliges Benzoylhydrat in geraden Prismen mit rechtwinkliger Basis. Diese Krystalle lassen sich nicht mehr in die frühere Krystallform zurückführen; sonst hat das rechtwinklige Benzoylhydrat alle Eigenschaften des schiefwinkligen. Eigenthümlich ist es, dass, wenn man das eine oder das andere Benzoylhydrat umkrystallisirt, die Krystalle immer wieder von derselben Form erhalten werden, welche sie hatten; und nie finden sich Krystalle der einen Form denen der anderen beigemengt. Eine neue Untersuchung muss uns weitere Aufklärung in der Sache verschaffen.

*Fe.*

## Benzoyloxyd s. Benzoesaures Kupferoxyd S. 501.

## Benzoylsäure syn. mit Benzoesäure.

**Benzoylsulfhydrat** s. **Benzoylwasserstoff, Verwandlungen durch Schwefelammonium.**

**Benzoylsulfocyanid** (Schwefelcyanbenzoyl). Von Quadrat 1849 entdeckt[1]). Zersetzungsproduct des rohen wie des blausäurefreien Bittermandelöls (vergl. **Bittermandelöl, Verwandlungen durch Kohlensulfid und Ammoniak**, im Suppl.)

Formel = $C_{16}H_5NS_2 = (C_{14}H_5).CyS_2$.

Wenn man Kohlensulfid mit Ammoniak und Bittermandelöl mischt, so bilden sich zwei Schichten; in der unteren bald milchicht werdenden Schicht zeigen sich nach 2—3 Tagen Krystalle von Benzoylsulfocyanid, die bei zu langem Stehen in der Flüssigkeit allmälig verschwinden. Nach dem Abgiefsen der Flüssigkeit werden die Krystalle durch Abpressen zwischen Papier und Abwaschen mit Aether vollständig gereinigt.

Die Elemente von 2 Aeq. Kohlensulfid, 3 Aeq. Ammoniak ($NH_3$) und 1 Aeq. Benzoylwasserstoff zerlegen sich, indem sich 1 Aeq. Schwefelcyanbenzoyl, 1 Aeq. Schwefelammonium und 2 Aeq. Wasser bilden.

Die gereinigten farblosen Krystalle sind prismatisch oder körnig; sie schmecken bitter, lösen sich nicht in Wasser, dagegen in Alkohol oder Aether, wobei sie zersetzt werden. Eben so werden sie durch eine Auflösung von Eisenchlorid zerlegt. An der Luft färben sie sich gelb und nehmen einen eigenthümlichen Geruch an, sie zersetzen sich schon bei 100°.

Wird wasserfreier Alkohol mit Schwefelcyanbenzoyl gekocht, so wird Sauerstoff aus der Luft aufgenommen, es bildet sich Kohlensäure und Schwefelammonium, welches Schwefel gelöst hält, und beim Erkalten scheidet sich ein neuer Körper in Blättchen ab, dessen Zusammensetzung durch die empirische Formel $C_{56}H_{24}N_2S_5$ ausgedrückt wird. — Wenn man eine siedende Lösung von Sulfocyanbenzoyl in 40grädigem Alkohol zuerst mit etwas Ammoniak und dann mit Wasser versetzt, so scheidet sich ein krystallinisches Pulver ab, dessen Zusammensetzung = $C_{56}H_{26}N_2S_5$ ist.

Eisenchlorid mit Schwefelcyanbenzoyl zusammengebracht, giebt eine blutrothe Lösung von Schwefelcyaneisen, welche Salzsäure und Benzoylwasserstoff enthält, das beim Erhitzen überdestillirt; 3 Aeq. Benzoylsulfocyanid, 1 Aeq. Eisenchlorid und 6 Aeq. Wasser bilden 1 Aeq. Eisensulfocyanid ($Fe_2Cy_3S_6$), 3 Aeq. Salzsäure und 3 Aeq. Benzoylwasserstoff.

Wird das Schwefelcyanbenzoyl in einer Retorte im Oelbade erhitzt, so entweichten bei 120° Kohlensulfid, Ammoniak und Bittermandelöl, die in der Vorlage sogleich wieder auf einander reagiren. — Steigt beim weiteren Erhitzen die Temperatur des Rückstandes in der Retorte auf etwa 150°, so wird dieser dünnflüssig, und es hört nach einiger Zeit alle Gasentwickelung auf. Der erkaltete Rückstand besteht dann aus einer gelben, harzartigen, in Alkohol löslichen Substanz, und einem krystallinischen Körper, welcher in Alkohol unlöslich ist, und sich dadurch leicht von der harzartigen Substanz trennen lässt. Die in Alkohol unlöslichen Krystalle werden durch Salpetersäure oder durch Erhitzen für sich auf 100° nicht verändert; in seinen Eigenschaften kommt dieser Körper dem Benzoylazotid sehr nahe, seine Zusammensetzung ist aber: $C_{15}H_5N$, er ent-

---

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 71, S. 13.

hält also 1 Aeq. Kohlenstoff mehr als das Benzoylazotid; seiner Zusammensetzung nach ist es anzusehen als Benzoylsulfocyanid minus 1 Aeq. Kohlensulfid ($CS_2$). *Fe.*

Benzoylureïd[1]). Product der Einwirkung von Harnstoff auf Benzoylwasserstoff (vergl. Benzoylwasserstoff, Verwandlungen durch Harnstoff, im Suppl.). Von Laurent und Gerhardt entdeckt.

Formel = $C_{50}H_{28}N_8O_8$.

Es entsteht, indem sich von $4(\underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff}})$ und $3(\underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff}})$ 6 Aeq. HO trennen.

Um diese Verbindung zu erhalten, mischt man 5 Thle. gepulverten Harnstoff mit 2 Thln. Benzoylwasserstoff und erwärmt das Gemenge, am besten in einer Schale unter Umrühren mit einem Pistill, nicht ganz auf 100°. — Zuerst wird der Harnstoff gelöst, und nach einigen Minuten wird dann die ganze Masse fest. Sie wird nach dem Erkalten gepulvert, zuerst mit Aether ausgewaschen, um das unverbundene Oel zu lösen, dann mit Wasser ausgekocht, um den freien Harnstoff zu trennen.

Der Rückstand wird nun bei 120° getrocknet. Es wird so ein weifses unkrystallinisches Pulver erhalten, welches unlöslich in Wasser und Aether ist, sich aber in Alkohol löst, und beim Verdampfen desselben sich in weifsen amorphen Rinden absetzt. —

Bei 170° wird das Benzoylureïd gelb, steigt die Temperatur nur um wenige Grade, so bemerkt man schon den Geruch nach Bittermandelöl; in einer Retorte noch stärker erhitzt, erfolgt Zersetzung, es geht Bittermandelöl und ammoniakalisches Wasser über, und es bleibt ein gelber, in Alkohol und Aether unlöslicher Rückstand, der bei höherer Temperatur sich verflüchtigt.

Verdünnte Säuren zersetzen das Benzoylureïd in der Kälte nicht, in der Wärme zerfällt es dadurch in Bittermandelöl und Harnstoff. Ammoniak zersetzt es selbst beim Kochen nicht; wird es mit concentrirter Kalilauge gekocht, so löst es sich langsam auf; mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich Ammoniak und Bittermandelöl, und aus der alkalischen Lösung scheiden sich beim Erkalten krystallinische Blättchen, welche alle Eigenschaften des benzoësauren Kalis haben. *Fe.*

*Benzoylwasserstoff, reiner. (Vergl. Bd. I, S. 746). Syn.: Pikramyloxyd; Stilbenoxyd.

Rationelle Formel: $C_{14}H_5O_2.H$ (Liebig u. Wöhler).
„ „ $(C_{14}H_6)O_2$ (Berzelius u. Laurent).

Berzelius und Laurent nehmen an, dass der von Letzterem entdeckte Stilbylwasserstoff $C_{14}H_6$ (nach Laurent) (s. unten Benzoylwasserstoff, Verwandlungen durch Schwefelammonium) das Radical dieser Verbindung sey, Laurent nennt es Stilben (von $\sigma\tau\acute{\iota}\lambda\beta\omega$ ich glänze), während Berzelius dafür den Namen Pikramyl, aus den ersten Silben der griechischen Namen für bitter und Mandel gebildet, vorgeschlagen hat.

Das rohe Bittermandelöl lässt sich am sichersten durch Mischen und

---

[1]) Compt. rend. des trav. de chim. par Laurent et Gerhardt, Avril 1850, p. 119.

Digeriren desselben mit Quecksilberoxyd-Kalk, etwas Eisenchlorür und einem ihm gleichen Volum Wasser und Destillation von Blausäure befreien (Grindley)[1]). Das so vollkommen von Blausäure freie Oel wirkt nicht im mindesten giftig, im Thierkörper geht es in Hippursäure über[2]).

Benzoylwasserstoff entsteht, aufser durch Einwirkung von Emulsin auf Amygdalin, auch durch Kochen von Salpetersäure mit Zimmtöl, mit Cinnamein oder Benzoeharz, so wie durch Oxydation von Stilbylwasserstoff oder von Styracin mittelst Chromsäure; ferner durch Einwirkung von Chromsäure oder von Braunstein und Schwefelsäure auf Caseïn, Albumin, Fibrin und Leim[3]).

Der Benzoylwasserstoff scheint, vielleicht ähnlich dem Aldehyd, sehr geneigt zu seyn, in isomere Verbindungen überzugehen; oder es sind die Oele, welche aus bittern Mandeln, aus Kernen von Kirschen und Pfirsich, aus Pfirsichblättern u. dgl. erhalten werden, abgesehen von ihrem Gehalt an Blausäure, Benzoesäure u. s. w., wenn auch von gleicher Zusammensetzung, doch verschiedenartige Körper. Anders lässt sich kaum die Thatsache erklären, dass selbst gereinigter Benzoylwasserstoff mit den einzelnen Agentien so verschiedene Zersetzungsproducte bildet, und dass es selbst bei gleicher Behandlung nicht immer gelingt, willkürlich den einen oder andern Abkömmling darzustellen. Die Länge der Zeit, welche die einzelnen Agentien bis zur Vollendung der Reaction oft einzuwirken haben, die geringe Ausbeute an Producten und die Kostspieligkeit der Substanz sind weitere Ursachen, dass über die Bedingungen der Bildung der einzelnen Körper und über ihre Eigenschaften noch viele Zweifel aufzuklären sind. Man kann nicht unbedingt behaupten, dass alle von Laurent und Andern dargestellte Körper wirklich einfache chemische Verbindungen sind; hier, wo meistens mit so geringen Mengen gearbeitet wurde, oft mit schwerlöslichen, unkrystallinischen, und schwierig darzustellenden Körpern, sind nicht die nöthigen Garantien für die Reinheit der Substanz gegeben; bei Wiederholung der schwierigen und zeitraubenden Arbeiten Laurent's werden unstreitig manche Resultate abweichend von den früheren erhalten werden.

Verwandlungen des reinen Benzoylwasserstoffs. 1) Durch Sauerstoff. Es ist schon im Bd. I, S. 733 u. 748 angeführt, wie leicht freies Sauerstoffgas für sich allein, wie auch bei gleichzeitiger Einwirkung von Wasser oder wässerigen Alkalien den Benzoylwasserstoff in Benzoësäure verwandelt.

2) Durch Chlor.

a. Benzoylchlorid. Syn.: Oxychlorbenzoyl, Chlorbenzoilol (s. Bd. I, S. 744, und Suppl. S. 519). Diese Verbindung entsteht durch die Einwirkung von trockenem Chlorgas auf Bittermandelöl, wie auf benzoesaures Aethyl- und Methyloxyd und auf Peruvin. (Ueber die Zerlegung des Benzoylchlorids durch Anilin, und Bildung von Benzanilid vergl. S. 225 im Suppl.).

---

[1]) Lond. Pharm. Journal et Transact. Vol. VII, No. 1, pag. 13. Auch im Pharm. Centralbl. für 1849, S. 655.

[2]) Annal. der Chemie u. Pharm. Bd. 65, S. 337.

[3]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 59. S. 1, u. Bd. 64, S. 89.

b. Benzoylwasserstoff mit Benzoylchlorid. Formel: $C_{28}H_{11}ClO_4 = C_{14}H_6O_2 + C_{14}H_5O_2Cl$. Von Laurent u. Gerhardt[1]) entdeckt; es ist isomer mit dem Benzilchlorür von Cahours.

Benzoylwasserstoff wird bei der Behandlung mit Chlorgas nicht leicht vollständig in Benzoylchlorid verwandelt. Lässt man das Oel, nachdem es mit überschüssigem Chlor behandelt ist, in einem verschlossenen Glase einige Zeit stehen, so sieht man im Laufe von einigen Wochen glänzende Krystallblättchen sich abscheiden, deren Masse zunimmt, so dass nach etwa vier Wochen das Oel fast vollständig fest geworden ist. Durch Abwaschen mit kaltem Alkohol und Trocknen auf Fließpapier über Schwefelsäure erhält man farblose glänzende Krystalle, welche der Benzoesäure ähnlich sehen, aber sich nicht wie diese Säure in kaltem Alkohol lösen. In der Hitze werden sie durch Alkohol leicht zerlegt, bei Zusatz von etwas Ammoniak bildet sich Salmiak und benzoesaures Ammoniak oder Benzamid. Auch Wasser zerlegt die Krystalle beim Erhitzen schnell, es bildet sich Benzoesäure, Bittermandelöl und Salzsäure. — Concentrirte Schwefelsäure färbt die Verbindung sogleich gelb unter Entwickelung von Salzsäure, und Wasser zerlegt sie dann in Bittermandelöl und Benzoesäure.

Die im trockenen Zustande geruchlose Flüssigkeit stößt feucht sogleich Salzsäuredämpfe aus und riecht dann nach Bittermandelöl. — Vorsichtig erhitzt schmilzt das Benzoylwasserstoff-Benzoylchlorid ohne Zersetzung; beim Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus zeigt es den Geruch nach Benzoylchlorid; durch Destillation erhält man ein Gemenge von Benzoylwasserstoff und Benzoylchlorid.

c. Laurent[2]) führt an, dass er von Pelouze einen krystallinischen Körper erhalten habe, der durch Einwirkung von feuchtem Chlorgas auf Bittermandelöl dargestellt sey; dieser Körper hatte die Zusammensetzung der Benzoesäure, war aber von dieser dadurch wesentlich verschieden, dass er in alkoholischer Lösung, mit Ammoniak behandelt, sich vollständig in Benzamid umwandelte.

d. Der von Winckler entdeckte benzoesaure Benzoylwasserstoff (s. Bd. I, S. 748) wird durch Einwirkung von feuchtem Chlorgas auf gewöhnliches Bittermandelöl erhalten; es ist kein Grund zu bezweifeln, dass auch er aus reinem Benzoylwasserstoff entstehe.

e. Die von Laurent entdeckte Stilbesilsäure ward durch Einwirkung von Chlor auf gewöhnliches rohes Oel dargestellt; es ist nicht mit Sicherheit zu entscheiden, ob sie auch aus reinem Benzoylwasserstoff zu erhalten ist; diese Säure ist daher bei den Verwandlungen des Bittermandelöls aufgeführt.

Von Laurent's Benzoylhydrat ist nicht unzweifelhaft angeführt, ob es überhaupt durch Einwirkung von Chlor auf Bittermandelöl, reines oder rohes, dargestellt sey.

3) Durch Chlorschwefel. Vergl. bei Bittermandelöl, Verwandlungen.

4) Durch Chlorphosphor. Benzoylwasserstoff mit Phosphorsuperchlorid zusammen gebracht, erhitzt sich so stark, dass ein Theil des

---

[1]) Comptes rendus des trav. de ch. par Laurent et Gerhardt, Avril 1850, p. 123.
[2]) Comptes rendus de l'académie, T. XXII, pag. 789.

Productes überdestillirt. Es bilden sich hier zwei Producte, Phosphoroxychlorid $P\begin{cases}O_2\\Cl_3\end{cases}$ und Chlorobenzol.

Das Chlorobenzol (Syn. Pikramylchlorid, Chlorwasserstoff-Chlorobenzoyl, Chlorobenzoylwasserstoff (?)) ist von Cahours entdeckt. Formel $= C_{14}H_6Cl_2$.

Wird das Gemenge von Phosphorsuperchlorid und Bittermandelöl erwärmt, so destillirt bei 110°—112° das Phosphoroxychlorid über; man wäscht nun den Rückstand zuerst mit Wasser, dann mit Kalilauge, und wieder mit Wasser, trocknet die Flüssigkeit über Chlorcalcium und destillirt; bei 206°—208° destillirt der Chlorobenzoylwasserstoff über. Er ist flüssig, von 1,24 specif. Gewicht, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Ueber 200° ist er ohne Zersetzung flüchtig; das specif. Gewicht des Dampfes beträgt 5,59. Kalilauge zersetzt die Verbindung selbst in der Wärme nicht.

Durch Behandlung mit einer weingeistigen Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium zersetzt sich das Chlorobenzol in Chlorkalium und Sulfobenzol, dessen Formel $= C_{14}H_6S_2$ ist (Cahours), welches also mit dem Sulfobenzoylwasserstoff isomer, aber nicht identisch ist. Das Sulfobenzol ist weifs, perlmutterglänzend, löslich in Alkohol, nicht in Wasser, es schmilzt bei 64° und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; bei hoher Temperatur siedet es unter theilweiser Zersetzung; verdünnte Salpetersäure oxydirt es rasch und bildet Schwefelsäure und einen in gelben glänzenden Blättchen krystallisirenden, in Alkalien löslichen Körper.

5) Durch Brom wird der Benzoylwasserstoff leicht gelöst und Benzoylbromid (s. d. Art. Bd. I, S. 744) gebildet.

6) Durch Salpetersäure wird das Oel gelöst und nur schwierig in Benzoësäure verwandelt.

7) Durch Schwefelsäure.

a. Die Bittermandelöl-Schwefelsäure, von Mitscherlich entdeckt, entsteht bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf das Oel; man verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser und neutralisirt mit kohlensaurem Baryt, worauf beim Verdampfen des Filtrats der bittermandelöl-schwefelsaure Baryt als eine zähe Masse zurück bleibt; durch Zersetzung dieses Barytsalzes mit schwefelsaurem Salz von Zink oder Magnesia erhält man krystallisirbare Salze der gepaarten Schwefelsäure.

b. Bei Einwirkung von gewöhnlicher oder rauchender Schwefelsäure auf Benzoylwasserstoff bilden sich die Producte, welche Laurent als Benzoylhydrat oder stilbilige Säure beschrieben hat (s. die Art. Bittermandelöl, Verwandlungen, und Benzoylhydrat).

8) Durch Ammoniak. Durch die Einwirkung dieser Base bilden sich sehr verschiedenartige Körper, deren Kenntniss zum Theil noch ziemlich unvollständig ist, besonders hinsichtlich der Bedingungen, unter welchen die eine oder die andere Verbindung entsteht. Es treten dabei meist mehrere Producte neben einander auf, und daher mögen manche der als rein betrachteten Producte doch Gemenge seyn; denn wo mit sehr geringen Mengen gearbeitet wird, und wo man nicht immer nach Willkür diese oder jene Verbindung darstellen kann, ist es schwer, sich vollständig von der Reinheit einer Verbindung zu überzeugen.

a. Hydrobenzamid (s. d. Art. Bd. III, S. 945) entsteht häufig bei längerer Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Benzoylwasserstoff, zugleich bilden sich meistens aber noch andere Producte.

b. Einen andern Körper, welchen Laurent direct aus Bittermandelöl, in Weingeist gelöst, durch die Einwirkung von Ammoniak erhielt, nannte er Azobenzoilinwasserstoff, er erkannte später, dass dieser Körper eine Base sey, und nannte ihn Amarin (s. d. Art. Suppl. S. 145).

Aus dem Azobenzoilinwasserstoff hatte Laurent durch Behandlung mit Salzsäure den Benzoilinwasserstoff erhalten, den er später als chlorwasserstoffsaures Amarin (s. d. Art. Suppl. S. 147) erkannte.

c. Benziminsäure. Von Laurent entdeckt. Diese Säure bildet sich zugleich bei der Bereitung von Amarin (s. d. Art. Suppl. S. 145); man erhält sie, wenn man (wie am a. O. angegeben) die weingeistige Flüssigkeit mit Wasser kocht und dann mit Salzsäure sättigt, wobei sich eine ölartige Substanz, häufig gemengt mit Nadeln von Benziminsäure, abscheidet. — Zweckmäfsiger stellt man diese Säure so dar, dass man die weingeistige, mit Ammoniak gesättigte Lösung von Benzoylwasserstoff nach 48stündigem Stehen mit Ammoniak übergiefst; die Lösung enthält jetzt benziminsaures Ammoniak; Salzsäure fällt daraus die Benziminsäure. Um sie zu reinigen, löst man sie in Weingeist bei Zusatz von etwas Ammoniak, erhitzt bis zum Sieden und neutralisirt mit Salzsäure. Man erhält so die Säure in rein weifsen seideartigen Krystallen. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist, schmelzbar, wird aber durch stärkeres Erhitzen zersetzt.

d. Azobenzoilid (Azostilbase-Azotür). Von Laurent entdeckt. Frühere Formel: $C_{84}H_{33}N_5$; neuerdings giebt Laurent an, dass die richtige Formel $C_{28}H_{11}N$ sey [1]). Er nennt diese Verbindung Azostilbase-Azotür. — Bei der Destillation von blausäurefreiem Bittermandelöl ward das erste Achtel des Destillats mit seinem gleichen Volum Ammoniak gemischt; in einigen Tagen fing die Krystallbildung an, nach drei Wochen war die Hälfte des Oels fest geworden. Nachdem der ölige Theil mit Aether ausgezogen war, blieb das Azobenzoilid als matt weifse Substanz, aus mikroskopischen Krystallen bestehend, zurück; es ist geruchlos, unlöslich in Weingeist, wenig löslich in Aether; die ätherische Lösung hinterlässt beim freiwilligen Verdampfen den ursprünglichen Krystallen ähnliche rhomboidale oder 6seitige Blättchen. Die Krystalle sind schmelzbar, bei längerem Schmelzen werden sie zersetzt, so wie auch bei der trockenen Destillation. — Salpetersäure macht das Azobenzoilid schon in der Kälte weich, in der Wärme entsteht ein in Aether leicht lösliches Oel. — Schwefelsäure löst die Krystalle, Wasser trübt die Lösung kaum, Ammoniak bringt sogleich einen weifsen Niederschlag hervor. Wenn die neuere Formel Laurent's richtig ist, so erklärt sich die Bildung des Azobenzoilids, wenn man annimmt, dass 2 Aeq. Benzoylwasserstoff und 1 Aeq. Ammoniak ($NH_3$) 1 Aeq. Azobenzoilid und 4 Aeq. Wasser bilden:

$$\underbrace{2\,(C_{14}H_6O_2)}_{\text{Benzoylwasserstoff}} + NH_3 = \underbrace{C_{28}H_{11}N}_{\text{Azobenzoilid.}} + 4\,HO$$

---

[1]) Annales de Chimie et de Phys. [3] T. XVIII, pag. 272. — Journ. für prakt. Chemie. Bd. 35, S. 437, u. Bd. 40, S. 70.

9) Durch Anilin: Benzoylanilid[1]). Von Laurent und Gerhardt 1850 entdeckt. Formel: $C_{26} H_{11} N_2$. Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Benzoylwasserstoff, unter Abscheidung von Wasser; 1 Aeq. Anilin und 1 Aeq. Benzoylwasserstoff geben 1 Aeq. Benzoylanilid und 2 Aeq. Wasser (s. d. Art. Benzoylanilid im Suppl.). Es ist nicht zu verwechseln mit dem Benzanilid (Suppl. S. 225).

10) Durch Harnstoff Benzoylureïd:[2]). Von Laurent und Gerhardt 1850 entdeckt. Formel: $C_{30} H_{28} N_8 O_8$. Diese Verbindung bildet sich analog wie das Benzoylanilid durch Einwirkung von Harnstoff auf Bittermandelöl, doch so, dass aus 4 Aeq. Harnstoff und 3 Aeq. Benzoylwasserstoff 1 Aeq. Benzoylureïd neben 6 Aeq. Wasser entsteht (vergl. d. Art. Benzoylureid im Suppl.).

11) Durch Schwefelwasserstoff wird reiner Benzoylwasserstoff zerlegt, es entsteht Wasser und Benzoylsulfhydrat, welches Product leichter noch gebildet wird bei Einwirkung

12) von Schwefelammonium. Dieses Agens bildet indess hierbei verschiedenartige Producte, je nachdem die Reaction in wässeriger, alkoholischer oder ätherischer Lösung vor sich geht, und bei Gegenwart von mehr oder weniger Alkali; es entstehen hier bald stickstofffreie bald stickstoffhaltige Schwefelverbindungen; die Umstände, welche die Bildung der einen oder andern Verbindung bedingen, und die Reinheit mancher dieser Verbindungen sind auch hier noch nicht gehörig festgestellt.

a. Benzoylsulfhydrat — Syn: Sulfobenzoylwasserstoff, Schwefelpikramyl, Benzensulfür, Stilbensulfür, Schwefelbenzoilol. Von Laurent entdeckt. Formel: $C_{14} H_6 S_2$, oder richtiger wohl: $C_{14} H_5 S . H S$. — Diese Verbindung bildet sich aus reinem wie aus rohem Bittermandelöl durch Einwirkung von Schwefelammonium, indem man 1 Vol. Oel in 8—10 Vol. Alkohol löst, und bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Siedhitze langsam 1 Vol. Schwefelammonium zusetzt. Schon in einigen Minuten bildet sich ein weifser Niederschlag, der, mit kochendem Alkohol ausgewaschen, reines Benzoylsulfhydrat zurücklässt (Laurent). Dieselbe Verbindung wird aus altem Pfirsichblätteröl erhalten (Rochleder).

Das Benzoylsulfhydrat ist eine weifse pulverige Masse, bestehend aus kleinen stärkemehlartigen Körnern ohne alle krystallinische Textur. Es ist geruchlos, ertheilt aber den Händen einen fest anhängenden knoblauchartigen Geruch; es ist unlöslich in Wasser und Alkohol, nur in viel Aether löst es sich; durch wenig Aether wird es durchsichtig und flüssig, durch einige Tropfen Alkohol jedoch sogleich wieder fest. Bei 90°—95° wird es weich; nach dem Erkalten ist es fest geworden, aber durchsichtig geblieben. Bei stärkerem Erhitzen färbt es sich zuerst rothgelb, länger erhitzt so wie bei der trocknen Destillation zerfällt es in Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff, und in zwei neue feste Producte: das Pikramyl und das Schwefelessal (s. unten). Brom zersetzt Benzoylsulfhydrat unter Bildung von Bromwasserstoff und einen ölartigen nicht untersuchten Körper. Kochende Salzsäure bewirkt eine schwache Entwickelung von Schwefelwasserstoff; Schwefelsäure löst das Benzoylsulf-

---

[1]) Comptes rendus de l'Académie, T. XXX, pag. 404. — Comptes rendus des trav. de ch. par Laurent et Gerhardt, Avril 1850, pag. 117.

[2]) Comptes rendus de l'Académie, T. XXX, pag. 404. — Comptes rendus des trav. de ch. par Laurent et Gerhardt, Avril 1850, pag. 119.

hydrat in der Wärme mit schön carminrother Farbe, welche bei Zusatz von Wasser verschwindet, indem sich ein gelber flockiger Niederschlag abscheidet; Salpetersäure oxydirt es schon bei gelinder Wärme und bildet Schwefelsäure und Benzoylwasserstoff oder Benzoësäure. Weingeistige Kalilösung zersetzt die Schwefelverbindung langsam, Wasser scheidet aus der Lösung ein Oel, vielleicht Benzoylwasserstoff, ab, und Säuren entwickeln aus der alkalischen Lösung Schwefelwasserstoff; nach diesem Verhalten lässt sich diese Verbindung wohl als ein Benzoylsulfhydrat betrachten.

b. Sulfazobenzoylwasserstoff — Syn. Sulfazopikramyl, Benzensulfazotür. — Von Laurent entdeckt.

Formel: $C_{126}H_{54}N_2S_{12}$ oder $6\,C_{14}H_6S_2 + C_{42}H_{18}N_2$, d. i. 6 Aeq. Benzoylsulfhydrat, verbunden mit 1 Aeq. Hydrobenzamid oder dem ihm isomeren Amarin.

Die alkoholische Lösung vom Auskochen des unreinen Sulfobenzoylwasserstoffs giebt beim freiwilligen Verdunsten meistens diese Schwefel-Stickstoffverbindung in krystallinischen Blättchen. Oder man versetzt 1 Vol. Bittermandelöl, in dem 4—5facher Aether gelöst, mit 1 Vol. Schwefelammonium. Wenn die Masse dann 3—4 Wochen ruhig gestanden ist, hat sich eine krystallinische Kruste gebildet, die aus Aether umkrystallisirt wird; beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung in einem flachen halb bedeckten Gefäfs erhält man grofse und deutliche Krystalle, diese sind durchsichtige, zuweilen schiefe rectanguläre oder sechsseitige, Prismen, zuweilen haben sie Aehnlichkeit mit dem perlmutterglänzenden blätterigen Stilbit; sie ertheilen den Fingern einen knoblauchartigen Geruch, sind in 20—30 Thln. Aether löslich, schmelzen bei 125°, die Masse bleibt nach dem Erkalten durchsichtig gummiartig; bei stärkerem Erhitzen wird sie zuerst blau, dann röthlich gelb, und es entwickelt sich Ammoniak; bei der trockenen Destillation bleibt etwas Kohle zurück, zugleich bilden sich die Producte, welche durch Zersetzung von Benzoylwasserstoff entstehen. Durch kochenden Alkohol wird der Sulfazobenzoylwasserstoff langsam zersetzt, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff; mit Brom bildet sich Bromammonium und eine in Aether lösliche krystallisirbare Substanz; von Salpetersäure wird er schon in gelinder Wärme zersetzt, unter Bildung von einem Oel, wahrscheinlich Benzoylwasserstoff, und Benzoësäure. Weingeistige Kalilösung zersetzt den Körper unter Bildung von Schwefelkalium, Ammoniak und einem in Wasser unlöslichen Oel, vielleicht Bittermandelöl. Nach diesem Verhalten kann man die Verbindung wohl als aus Benzoylsulfhydrat und Hydrobenzamid oder Amarin bestehend ansehen.

Die trockene Destillation der angeführten Schwefelverbindungen liefert verschiedene krystallinische Producte, unter denen 1) Stilbylwasserstoff, Laurent's Stilben (Pikramyl von Berzelius), 2) das Schwefelesyl, 3) das Kripin (Pikryl von Laurent) und 4) das Lophin näher untersucht sind. Um diese Verbindungen darzustellen, kann man die ungereinigten öligen und krystallinischen Producte verwenden, wie sie durch Behandlung einer weingeistigen Lösung von reinem oder blausäurehaltigem Bittermandelöl mit Schwefelammonium erhalten werden. Man destillirt die rohen getrockneten Schwefelverbindungen in einer Retorte mit Vorlage.

Die Destillationsproducte werden durch Aether und Steinöl getrennt; kochender Aether löst nämlich Kripin und Stilbylwasserstoff,

welcher letztere aus der Lösung beim Erkalten krystallisirt, während das Kripin erst durch Verdampfen der Lösung erhalten wird. Der in Aether unlösliche Rückstand enthält Schwefelesyl und Lophin; warmes Steinöl löst das erstere, welches erst beim Erkalten der heifsen Lösung krystallisirt.

Stilbylwasserstoff — Stilben (Laurent), Pikramyl (Berzelius).

Formel: $(C_{28}H_{11}).H$ (Kolbe).

„ $C_{14}H_6$ nach Berzelius.

„ $C_{28}H_{12}$ nach Laurent.

Berzelius nimmt diesen Körper für das Radical der Benzoylverbindungen, Laurent für das der Stilbenreihe, doch liegen für die eine wie für die andere Annahme keine gewichtigen Gründe vor. Am einfachsten ist es, diesen Körper als die Wasserstoffverbindung eines Radicals: $C_{28}H_{11}$ Stilbyl zu betrachten.

Die erste Portion bei der trockenen Destillation des reinen Benzoylsulfhydrats ist hauptsächlich Stilbylwasserstoff, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. — Oder man behandelt die Gesammtmasse der Destillationsproducte aus den unreinen Schwefelverbindungen, zerrieben, mit kochendem Aether; aus der siedenden Lösung krystallisirt der Stilbylwasserstoff beim Erkalten und wird durch Umkrystallisiren gereinigt. —

Der Stilbylwasserstoff krystallisirt in farblosen rhombischen Blättchen, ähnlich wie Naphtalin, zeigt den Perlmutterglanz des Stilbits; er ist geruchlos, ziemlich löslich in heifsem Alkohol, leicht löslich in Aether; er schmilzt über 100°, der Punkt, bei dem er nach dem Schmelzen erstarrt, wechselt zwischen 118° und 100°. Er siedet bei 290° ohne sich zu zersetzen, das specif. Gewicht des Dampfes ist 8,4. — Durch concentrirte Chromsäure wird das Pikramyl zu Pikramyloxyd (Benzoylwasserstoff) oxydirt.

Lässt man Salpetersäure in der Hitze auf Stilbylwasserstoff wirken, so bilden sich Nitroverbindungen; zuerst entsteht das Stilbylnitrür (Nitrostilbase) $= C_{28}H_{11}.NO_4$, eine gelbe harzige Substanz; bei längerer Einwirkung der Säure entsteht wahrscheinlich Nitrostilbylnitrür (Nitrostilbese) $C_{28}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\NO_4\end{matrix}\right\}.NO_4$. — Bei längerem Sieden mit Salpetersäure bildet sich neben den vorigen harzartigen Verbindungen eine saure Lösung, aus der sich beim Erkalten ein gelbes krystallinisches Pulver absetzt, die Nitrostilbylsäure (Nitrostilbinsäure) $2\,HO.C_{28}H_9NO_{12} = 2\,HO.C_{28}\left\{\begin{matrix}H_9\\NO_4\end{matrix}\right\}O_8$; diese Säure ist in Wasser schwer, in Aether und Weingeist leicht löslich, sie sublimirt bei höherer Temperatur in Blättchen.

Wird Chlorgas über geschmolzenen Stilbylwasserstoff geleitet, so bilden sich zwei isomere Chlorwasserstoff-Stilbylchlorüre: $C_{28}H_{11}Cl.HCl$ oder $= C_{28}H_{12}Cl_2$ (Stilbylchlorür $\alpha$ und $\beta$ nach Laurent). Beide Verbindungen sind krystallinisch, die eine ist schwer löslich in Aether, und fast unlöslich in siedendem Weingeist, die andere ist leicht in Weingeist, noch leichter in Aether löslich. — Durch eine weingeistige Kalilösung werden die beiden Chlorwasserstoff-Stilbylchlorüre in zwei isomere Stilbylchlorüre $C_{28}H_{11}Cl$ (Chlorstilbase $\alpha$ und $\beta$, Laurent) verwandelt, unter gleichzeitiger Bildung von Chlorkalium.

Die Stilbylchlorüre $\alpha$ und $\beta$ verbinden sich beim Uebergiefsen un-

mittelbar mit 2 Aeq. Brom, und bilden zwei isomere, in Aether lösliche und daraus krystallisirende Verbindungen, deren Zusammensetzung der Formel: $C_{28}H_{11}ClBr_2$ entspricht, vielleicht $C_{28}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\Br\end{matrix}\right\}Br.HCl$ ist.

Bei längerer Einwirkung von Chlor auf Stilbylwasserstoff entweicht Salzsäure, und es bildet sich Stilbyltrichlorür $= C_{28}H_{11}.Cl_3$ (Chlorstilbaschlorür, Laurent).

Wird Stilbylwasserstoff mit Brom übergossen, so bildet sich ein weifses, in Aether unlösliches Pulver: Bromwasserstoff-Stilbylbromür $C_{28}H_{11}Br.HBr$ (Laurent's Stilbenbromür).

Schwefelessal — Syn: Schwefelesyl, Thionessal. — Von Laurent entdeckt. Formel: $C_{26}H_9S$.

Man erhält diese Verbindung aus dem in Aether unlöslichen Theil des Destillats mittelst Krystallisiren aus Steinöl. Sie krystallisirt beim Erkalten der heifsen Lösung in seidenartigen Nadeln. Sie löst sich in sehr geringer Menge in siedendem Weingeist oder Aether, leichter in Petroleum. Das Schwefelessal schmilzt bei 178°, und erstarrt oft erst bei gewöhnlicher Temperatur, ohne wieder krystallinische Textur anzunehmen. Bis 233° erhitzt krystallisirt es, sobald ein Krystall in die Masse gebracht wird. Durch Kalium wird das Schwefelessal unter Bildung von Schwefelkalium zersetzt; durch weingeistige Kalilösung wird es auch in der Siedhitze nicht verändert. Siedende Salpetersäure greift es schwierig an und verwandelt es langsam in eine gelbe Kruste von Binitroschwefelessal: $C_{26}\left\{\begin{matrix}H_7\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}S$.

Brom greift das Schwefelessal heftig an, es bildet sich eine feste Masse, die in Weingeist und Aether und in Steinöl unlöslich ist, deren Zusammensetzung der Formel: $C_{26}\left\{\begin{matrix}H_7\\Br_2\end{matrix}\right\}S$ entspricht.

Berzelius nimmt in der Nitro- wie in der Bromverbindung ein eigenes Radical: $C_{26}H_7$ = Eryl an, nach ihm sind diese Zersetzungsproducte dann Doppelverbindungen von dreifach Schwefeleryl ($C_{26}H_7S_3$) mit ($C_{26}H_7.3NO_3$) oder ($C_{26}H_7Br_3$).

Kripin (Pikryl) von Laurent entdeckt. Formel: $C_{42}H_{15}NO_4$. Das Kripin ist von den Producten der trockenen Destillation der Schwefelverbindungen in Aether am löslichsten, bleibt daher in der ätherischen Lösung zurück, aus welcher das Pikramyl krystallisirt ist. Wird die Mutterlauge weiter abgedampft, so erhält man Krystallkörner von Kripin mit öligen Substanzen gemengt. Durch Schütteln mit kaltem Aether, Abgiefsen der Lösung, und 3—4maliges Umkrystallisiren der Krystalle aus Weingeist und Aether erhält man das Kripin in octaëdrischen Krystallen, farb- und geruchlos, schwierig in Weingeist, leicht in Aether löslich. Geschmolzen wird es nach dem Erkalten gummiartig durchsichtig. Durch Kalium wird es in der Hitze zersetzt, nicht durch eine siedende alkoholische Kalilösung. Chromsäure giebt mit Kripin beim Sieden einen braunen, zum Theil in Aether löslichen Körper.

Chlor zersetzt das Kripin in der Wärme leicht, es bildet sich Salzsäure und in Aether leicht lösliches Chlorkripin $= C_{84}\left\{\begin{matrix}H_{27}\\Cl_3\end{matrix}\right\}N_2O_8$, d. i. einfach Chlorkripin mit zweifach Chlorkripin $= C_{42}\left\{\begin{matrix}H_{14}\\Cl\end{matrix}\right\}NO_4 + C_{42}\left\{\begin{matrix}H_{13}\\Cl_2\end{matrix}\right\}NO_4$.

Brom verhält sich gegen Kripin wie Chlor, es findet sogleich Zersetzung statt und es bildet sich eine gummiartige Masse, welche Bromkripin ist; seine Zusammensetzung ist $C_{168}\left\{\begin{matrix}H_{55}\\Br_5\end{matrix}\right\}N_4O_{16}$ d. i. $3\,(C_{42}\left\{\begin{matrix}H_{14}\\Br\end{matrix}\right\}NO_4) + C_{42}\left\{\begin{matrix}H_{13}\\Br_2\end{matrix}\right\}NO_4$.

Durch siedende Salpetersäure wird das Kripin zuerst in eine gelbe harzartige Masse verwandelt, dann gelöst; beim Erkalten, noch mehr bei Zusatz von Wasser, scheidet sich eine gelbe krystallinische Substanz ab, das Nitrokripin $= C_{42}\left\{\begin{matrix}H_{12}\\3\,(NO_4)\end{matrix}\right\}NO_4$.

Das Nitrokripin ist in Weingeist schwer löslich, in Aether leicht löslich; es entzündet sich bei der Destillation.

Das Lophin ist dieselbe Base, welche durch Zersetzung von Hydrobenzamid entsteht (vergl. Bd. III, S. 947).

13) Durch Kalium und ätzende Alkalien. Kalium mit trockenem Benzoylwasserstoff zusammen gebracht, löst sich nach und nach vollständig ohne Entwickelung von Wasserstoff; das Oel verdickt sich hierbei und wird dunkler. Die Umwandlung von Benzoylwasserstoff durch Einwirkung der Alkalien in wässeriger und weingeistiger Lösung ist Bd. I, S. 748 erwähnt.

14) Durch Wärme. Wird Benzoylwasserstoff durch eine rothglühende, mit Bimssteinstücken gefüllte Röhre geleitet, so zerfällt es gerade auf in Kohlenoxyd und Benzol (s. d. Art. Bd. I, S. 74):

$$\underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff}} = \underbrace{C_{12}H_6}_{\text{Benzol.}} + 2\,CO.$$

*Fe.*

## Benzoylwasserstoff — Benzoylchlorid s. Benzoylwasserstoff, Verwandl. durch Chlor.

***Berberin.** Organische Base, deren nähere Kenntniss wir Fleitmann[1]) verdanken.

Formel der krystallisirten Verbindung: $C_{42}H_{18}NO_9 + 12\,HO$.

Formel der bei 100° getrockneten Verbindung: $C_{42}H_{18}NO_9 + 2\,HO$.

Formel der Verbindung in den wasserfreien Salzen: $C_{42}H_{18}NO_9$.

In dem Holze einer mexikanischen Berberisart fand sich in den Spalten ein goldgelbes krystallinisches Pulver, welches alle Eigenschaften des Berberins hatte (Wittstein).

Auch in den indischen Berberisarten ist es enthalten, vorzüglich in der Wurzel (etwa 1,7 Procent), doch auch in geringer Menge in der Nähe der Rinde (Solly).

Das Berberin findet sich in der Wurzel von *Berberis vulgaris* in einzelnen Zellen, besonders in den Gefäfsen und Holzzellen, es ist in den goldgelben Verdickungsschichten der Zellenmembranen abgelagert. Es lässt sich unter dem Mikroskop leicht erkennen, wenn man ein Stückchen der Wurzel auf einer Glasplatte mit Weingeist befeuchtet und dann ein wenig Säure zusetzt; besonders bei Anwendung von Salpetersäure sieht man deutlich die Krystallbildung von Berberinsalz. Auch in der Columbowurzel bemerkt man diese gelben Verdickungsschichten, besonders bei den Membranen der Gefäfse und der Markstrahlenzellen, hauptsächlich

---

[1]) Annal. der Chemie u. Pharm. Bd. 59, S. 160, und Bd. 69, S. 40.

jedoch nur in den Zellen, welche zunächst unter der äufsersten Zellenschicht liegen; im Centraltheile der Wurzel fehlen diese verdickten Zellen ganz. Die Einwirkung des Alkohols auf das Berberin ist hier durch die Gegenwart einer fetten Substanz erschwert. Das Berberin ist neben Stärke hauptsächlich in der wässerigen Abkochung der Columbowurzel enthalten, es verdient daher seine Wirkung im reinen Zustande auch versucht zu werden.

Aus dem Vorkommen des Berberins in der *Berberis vulgaris* und in der Columbowurzel (von *Cocculus palmatus*) zieht Bödecker einen Beweis für die Richtigkeit, dass Bartling aus botanischen Gründen die Berberideen und Menispermeen in der Classe der Cocculinen vereinigt hat, da bis jetzt kein Fall bekannt sey, dass eine wirkliche Pflanzenbase (zu denen das Caffein nicht gerechnet werden kann) in verschiedenen Pflanzen sich finde, die nicht in naher Verwandtschaft stehen.

Die Darstellung des Berberins ist im Bd. I angeführt. Aus Columbowurzeln erhält man dasselbe, wenn der trockene weingeistige Extract mit Kalkwasser in der Wärme ausgezogen wird; man filtrirt und neutralisirt mit Salzsäure, wobei sich ein gröfstentheils amorpher Bodensatz bildet, das Filtrat davon wird nun mit überschüssiger Salzsäure behandelt, worauf sich nach einigen Tagen ein krystallinischer Absatz von Chlorwasserstoff-Berberin bildet, das in wenig Alkohol gelöst und durch Aether daraus gefällt wird.

Um aus Berberinsalz reines Berberin abzuscheiden, wählt man das schwefelsaure Salz, dessen wässerige Lösung mit Barytwasser gefällt wird; man fällt dann den Baryt mit Kohlensäure und filtrirt nach dem Aufkochen von dem kohlensauren Baryt ab. Um dieses Salz vollständig zu entfernen, ist es nöthig, die Berberinlösung fast zur Trockne abzudampfen, den Rückstand in wenig Alkohol zu lösen, die concentrirte Lösung mit Aether zu fällen und den Niederschlag aus Wasser umzukrystallisiren. Man erhält so das Berberin in feinen gelben Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol lösen (s. Bd. I, S. 749); die Lösung ist gelb oder gelbbraun, färbt sehr intensiv und reagirt neutral. — Beim Erhitzen auf 100° – 110° verliert das Berberin 10 Aeq. Wasser; bei 120° schmilzt es zu einer harzartigen Masse, ohne Gewichtsveränderung; die noch darin enthaltenen 2 Aeq. Wasser lassen sich durch Erhitzen nicht ohne Zersetzung, wie es scheint, austreiben.

Das Berberin absorbirt an der Luft bei Gegenwart von Alkali Sauerstoff, und verwandelt sich in eine braune huminartige Substanz; Chlor zersetzt das trockene wie das gelöste Berberin; concentrirte Schwefelsäure löst es mit olivengrüner Farbe, Wasser fällt aus der Lösung einen braunen Körper; beim Erhitzen mit Salpetersäure bildet sich Oxalsäure und eine gelbe Masse, welche sich wie Wachs kneten lässt, sich wenig in Wasser, leichter in Alkohol löst. Beim längeren Kochen von Kalilauge mit Berberin schmilzt es und verwandelt sich, ohne sich zu lösen und ohne Ammoniak zu entwickeln, in eine harzähnliche Masse von bitterem Geschmack, die in Alkohol löslich ist. Das krystallisirte Berberin wie Chlorwasserstoff-Berberin wird bei Zusatz von mit Schwefel gesättigtem Schwefelammonium zersetzt, es bildet sich ein braunrother Niederschlag, der etwa 16,5 Procent Schwefel enthält; doch lässt der Schwefel sich nicht durch Bleilösung nachweisen; diese vielleicht basische Verbindung löst sich in Salzsäure ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoff, aus der sauren Lösung scheiden sich gelbrothe Nadeln ab.

Auf nassem Wege wird das Berberin von den Alkalien, von Baryt- und Kalkwasser meistens mit brauner oder rother Farbe gelöst ohne dass hier eigentliche Verbindungen entstehen; nur mit salpetersaurem Silber scheint es sich zu verbinden.

Wird Berberin auf 160° — 200° erhitzt, so tritt Zerzetzung ein und es bildet sich eine geringe Menge eines gelben krystallinischen Sublimats, das nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol löslich ist; diese Lösung ist bei durchfallendem Licht roth, bei reflectirtem grünlich, sie fällt Bleizucker und reducirt salpetersaures Silberoxyd; wegen der geringen Menge des Products ist es nicht weiter untersucht. Derselbe Körper scheint auch beim Erhitzen von Berberinsalzen, besonders von chromsaurem Berberin zu entstehen. Beim stärkeren Erhitzen des Berberins bleibt eine schwer verbrennliche Kohle zurück. — Mit Kalkmilch oder Bleioxydhydrat der trockenen Destillation unterworfen, giebt das Berberin unter den Zersetzungsproducten Chinolin. *Fe.*

Berberinsalze. Das Berberin verbindet sich mit den Säuren zu neutralen gelben, meist krystallisirbaren Salzen; diese sind in reinem Wasser löslicher als in salzhaltigem Wasser oder in verdünnten Säuren, die gelösten Berberinsalze werden daher durch Zusatz von Säure oder Salze leicht gefällt; um die Salze der verschiedenen Säuren darzustellen hat man nur das Chlorwasserstoff-Berberin mit dem passenden Kalisalz zu versetzen, Chlorkalium bleibt gelöst und das neue Berberinsalz schlägt sich nieder. — Die Pflanzensäuren bilden, wie die Mineralsäuren, mit Berberin krystallisirbare Salze; diese Verbindungen sind jedoch noch nicht näher untersucht.

Chlorsaures Berberin: $C_{42}H_{18}NO_9, HO.ClO_5$. Wird eine Lösung von Chlorwasserstoff-Berberin mit chlorsaurem Kali gefällt, so entsteht ein gelber voluminöser Niederschlag, der in verdünnten Lösungen von Chlorkalium und chlorsaurem Kali unlöslich ist, in reinem Wasser sich ziemlich leicht löst. Man wäscht daher nur so lange aus, als das Filtrat noch farblos ist, und krystallisirt den Rückstand aus Weingeist um. Die Krystalle sind grün, mit einem Stich ins Gelbe. Ueber Schwefelsäure getrocknet erleiden sie bei 100° keine Gewichtsveränderung.

Chlorwasserstoff-Berberin: $C_{42}H_{18}NO_9, HCl + 5\,HO$. Man erhält es durch Fällen von Berberinlösung mit Salzsäure und Umkrystallisiren des Niederschlages. Das Salz bildet feine gelbe Nadeln, mit einem Stich ins Rothe. Bei 100° verliert das lufttrockene Salz 5 Aeq. Wasser; durch Kochen mit Salpetersäure wird es zersetzt, es bildet sich eine gelbe wachsartige, in Wasser unlösliche Substanz. — Das Chlorwasserstoff-Berberin bildet mit den löslichen Chloriden der schweren Metalle meist schwer lösliche Doppelverbindungen, zum Theil von schöner gelber Farbe.

Chlorwasserstoff-Berberin mit Glycocoll: $C_4H_4NO_3 + C_{42}H_{18}NO_9, HCl$. Man erhält diese Verbindung, wenn eine warme weingeistige Lösung von Chlorwasserstoff-Berberin mit einer concentrirten weingeistigen Lösung von Glycocoll versetzt wird, beim Erkalten scheiden sich feine orangefarbene Nadeln in Menge ab, so dass die Masse fest wird; durch Waschen mit Wasser wird die Verbindung rein erhalten.

Chlorwasserstoff-Berberin mit Platinchlorid: $C_{42}H_{18}NO_9, HCl + PtCl_2$. Wird Chlorwasserstoff-Berberin mit Chlorplatin gefällt, so bildet sich ein schön gelber, durch Auswaschen leicht zu rei-

nigender Niederschlag. Diese Verbindung ist dem chromsauren Berberin sehr ähnlich. Durch zu langes Auswaschen, oder bei längerem Aufbewahren im feuchten Zustande zersetzt sie sich. Bei seinem Verbrennen zeigt sich ein Bittermandelölgeruch. Das lufttrockene Salz ist wasserfrei.

Saures chromsaures Berberin: $C_{42}H_{18}NO_9.2\,CrO_3$. Man fällt Chlorwasserstoff-Berberin mit doppelt chromsaurem Kali; es bildet sich ein voluminöser hellgelber Niederschlag, der mit Wasser vollständig ausgewaschen wird. Das lufttrockene Salz ist wasserfrei. Es ist in Wasser kaum löslich, löst sich aber leicht in verdünnten Säuren.

Salpetersaures Berberin: $C_{42}H_{18}NO_9,HO.NO_5$. Man fällt das Chlorwasserstoff-Berberin mit salpetersaurem Silber, erwärmt die Flüssigkeit, in der Chlorsilber und das Berberinsalz suspendirt sind, und filtrirt. Beim Erkalten des mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzten Filtrats krystallisirt das salpetersaure Berberin in rein hellgelben Krystallen. Das lufttrockene Salz verliert bei 100° nicht am Gewicht, enthält aber nach der Analyse noch 1 Aeq. Wasser.

Saures schwefelsaures Berberin: $C_{42}H_{18}NO_9,HO.SO_3 + HO.SO_3$. Wird eine concentrirte röthlich gelbe Lösung von salzsaurem Berberin mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so wird sie hellgelb, und nach einiger Zeit scheidet sich das schwerer lösliche schwefelsaure Salz in feinen gelben Krystallen ab, die im Vacuum getrocknet bei 100° kein Wasser mehr verlieren. *Fe.*

## Berengelaharz, syn. mit Berengelit.

## Berengelit, s. Harze, fossile, Bd. III. S. 821.

**Bergfett** nannte Buchner eine fettig anzufühlende krystallinische Substanz, welche bei der Destillation des Erdöls von Tegernsee zuletzt überging. Nach v. Kobell ist sie mit Paraffin identisch. *Wp.*

**Berggrün** heifst eine im Handel vorkommende grüne Malerfarbe, welche aus Malachit bereitet wird. *Wp.*

## Bergtalg, s. Braunkohlencamphor.

***Bernstein** [1]). Reine Stücke des rohen Harzes, der in Aether lösliche, vom flüchtigen Oel befreite Bestandtheil desselben, und der in allen Lösungsmitteln unlösliche Rückstand, das Bernsteinbitumen oder Succinin, haben alle die gleiche Zusammensetzung; diese lässt sich durch die empirische Formel $C_{10}H_8O$ ausdrücken (Schrötter und Forchhammer). Darnach haben diese Stoffe gleiche procentische Zusammensetzung mit Pininsäure, Sylvinsäure, Copaivasäure und mit dem gewöhnlichen Laurineen-Campher.

Bei der trockenen Destillation giebt das Bernsteinbitumen keine Bernsteinsäure, das in Aether lösliche Harz giebt aber eben so viel Säure als der Bernstein selbst.

Bei der trockenen Destillation des Bernsteins lassen sich drei Perioden

---

[1]) Annalen der Physik und Chemie Bd. 69, S. 64. — Annales de Chimie et de Physique, [3] T. IX, pag. 89. — Archiv für Pharmacie von Wackenroder u. Bley, Bd. 51, S. 26. — Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 49, S. 350.

unterscheiden. Zuerst bläht der Bernstein sich auf, es bildet sich Bernsteinsäure, Wasser und ein flüchtiges Oel, dessen Farbe und Dickflüssigkeit zunimmt in dem Maafse wie die Hitze steigt, bis der Bernstein geschmolzen ist (Bernsteincolophonium). Durch weiteres Erhitzen des geschmolzenen Harzes kommt dieses ins Sieden und zersetzt sich unter Bildung von Brandöl und Zurücklassung einer aufgeschwollenen Masse. Wird diese endlich bis zum Glühendwerden des Gefäfses erhitzt, so bildet sich eine flüchtige, gelbe wachsartige Substanz, der Bernsteincampher (Bd. I, S. 758), und es bleibt Kohle zurück. Die wachsartige Substanz enthält nur Kohlenstoff und Wasserstoff zu nahe gleichen Aequivalenten (81,6 Kohlenstoff und 13,7 Wasserstoff); sie ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 85°—86° und siedet gegen 300° (Bley u. Diesel). — Aether löst aus dieser Substanz ein Oel und eine braune Substanz auf, während ein gelber glimmerartiger Körper zurückbleibt. Wird dieser mit absolutem Alkohol behandelt, so lösen sich $^9/_{10}$ desselben auf, und man erhält beim Abdampfen eine weifse Substanz, welche in Alkohol und fetten Oelen löslich ist, erst bei 160° schmilzt und bei 300° sich verflüchtigt; mit Schwefelsäure wird dieses Fett blau, durch Kali wird es aber nicht verseift; es enthält auf 95,6 Kohlenstoff 5,6 Wasserstoff. — Der auch in Alkohol unlösliche gelbe Bestandtheil enthält 94,4 Kohlenstoff und 5,8 Wasserstoff, schmilzt bei 240° und ist seinen Eigenschaften nach vielleicht identisch mit Laurent's Chrysein (Pelletier u. Walter).

Es ist oben schon angeführt, dass der Bernstein gleiche procentische Zusammensetzung mit dem Campher habe; bei verschiedenen Zersetzungen des Bernsteins scheint sich auch Campher zu bilden. Wenn man recht feines Bernsteinpulver mit starker Kalilauge erhitzt und in einem Kolben bis zur Trockne destillirt, so erhält man eine weifse, dem Campher ähnliche Substanz. — Auch aus dem sauren Destillat, welches beim Kochen von Bernstein mit Salpetersäure erhalten wird, lässt sich nach der Neutralisation mit Kali, Schütteln der Flüssigkeit mit Aether und Verdampfen der ätherischen Lösung eine weifse Substanz darstellen, welche alle physikalischen Eigenschaften des Laurineen-Camphers hat.

Wenn man Bernstein in kleinen Stücken in einer Retorte mit Salpetersäure erhitzt, so schmilzt er zuerst zu einem gelben, zähen, in der Kälte spröden Harz; bei längerem Kochen löst sich dieses Harz vollkommen auf, und wird die Lösung dann noch einige Mal mit Salpetersäure eingekocht, so erhält man beim Eindampfen Krystalle, von welchen aus der Mutterlauge durch wiederholtes Kochen mit Salpetersäure noch mehr gewonnen werden kann; diese Krystalle sind Bernsteinsäure. Man erhält auf diese Weise aus 12 Loth Bernstein 1 Loth vollkommen reiner Säure, was weit mehr ist, als nach irgend einer andern Methode erhalten wird (Döpping). Doch ist dieses Verfahren wegen des Verbrauchs an Salpetersäure zu kostspielig zur vortheilhaften Darstellung der Bernsteinsäure. — Bekanntlich wird bei Zusatz von Schwefelsäure zum Bernstein bei der trockenen Destillation mehr Bernsteinsäure erhalten, als ohne diesen Zusatz; es ist nur die Frage, ob hier die Schwefelsäure ähnlich wie die Salpetersäure oxydirend wirkt. — Wird 1 Pfund Bernstein mit Zusatz von 1—2 Loth Schwefelsäure, welche mit dem doppelten Gewicht Wasser verdünnt ist, destillirt, so erhält man (nach Bley und Diesel) 0,4 bis 0,85, im günstigsten Falle selbst 1 Unze Bernsteinsäure neben 3 bis $4^1/_2$ Unzen Bernsteinöl, und 9 bis $10^1/_2$ Unzen Bernsteincolophon. Dieses letztere ist für sich nicht zur Firnissbereitung brauchbar; wird es

Digitized by Google

aber zuerst mit sodahaltendem Wasser ausgewaschen, so ist es dazu so gut anwendbar, wie der ohne Säure dargestellte Bernsteincolophon.

*Fe.*

*Bernsteinöl[1]). (S. Bd. I, S. 758.) Das rohe Bernsteinöl ist ein Gemenge von zwei Brenzölen. Das flüchtigere bildet sich aus dem Bernstein unter der Rothglühhitze, es fängt bei 110° an zu sieden, der Siedepunkt steigt aber, indem der Rückstand sich immer mehr verdickt, fortwährend bis 260°; es wird durch Schwefelsäure schon in der Kälte zersetzt, durch Salzsäure oder Chlor blau gefärbt. Das weniger flüchtige Brenzöl bildet sich erst durch Einwirkung von naher Rothglühhitze, es siedet bei 240°, der Siedepunkt steigt aber bald über 300°; es wird durch Schwefelsäure, Salzsäure und Chlor nicht verändert. Beide Oele sind sauerstofffrei, und enthalten auf 5 Aeq. Kohlenstoff 4 Aeq. Wasserstoff, wie das Terpentinöl (Pelletier und Walter).

Wird rectificirtes Bernsteinöl nach einander mit Kalilauge (welches einen Körper vom Geruch des Kreosots aufnimmt) und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, und dann mittelst Kalihydrat und Chlorcalcium oder gebranntem Kalk getrocknet, so fängt es beim Erhitzen bei 140° an zu sieden, der Siedpunkt steigt aber schnell auf 170° – 190°, wobei der Rückstand sich dunkel färbt und dickflüssig wird. Wird das Destillat nochmals rectificirt, so treten dieselben Erscheinungen von Neuem ein, es bleibt wieder ein dicker dunkelgefärbter Rückstand. Das Destillat ist ein farbloses neutrales Oel, von der Zusammensetzung des Terpentinöls (5 C auf 4 H) bei 10° von 0,99 specif. Gewicht; es löst sich in Aether, weniger leicht in Weingeist, an der Luft hält es sich lange Zeit unverändert; es löst Kautschuk und Schwefel; mit Salzsäure giebt es keine Verbindung, durch Salpetersäure wird es in den sogenannten künstlichen Moschus verwandelt.

Beim Vermischen von gewöhnlichem rectificirten Oel mit Schwefelsäure wird es roth und zähe; beim ruhigen Stehen bildet sich eine dickflüssige braune Masse, auf der ein schwach gelblich gefärbtes Oel schwimmt. Dieses letztere zeigt nicht mehr den penetranten Geruch des gewöhnlichen Bernsteinöls, es riecht eigenthümlich, nicht gerade unangenehm. Mit Wasser gewaschen, und über Kali und Kalk getrocknet, fängt es bei 190° an zu sieden, der Siedepunkt steigt aber schnell, während der Rückstand sich färbt. Die bei verschiedener Temperatur, zwischen 200° und 220°, aufgefangenen Destillate sind unter einander in Geruch und Consistenz, Lichtbrechung, specifischem Gewicht und andern physikalischen Eigenschaften sehr abweichend, die Zusammensetzung der verschiedenen Destillate ist aber immer wieder dieselbe wie im Terpentinöl.

Die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Bernsteinöl entstandene schwarzbraune Masse, mit Wasser gewaschen und destillirt, giebt etwas Wasser und ein darauf schwimmendes Oel, welches Schwefel (nach Döpping's Angabe) enthält, aber nicht näher untersucht ist.

Die Annahme von Elsner, dass das *Ol. succini rectificatum*, wie das durch Einwirkung von Schwefelsäure daraus abgeschiedene Oel einige Procent Sauerstoff enthalte, scheint auf einen Verlust bei der Elementaranalyse zu beruhen.

*Fe.*

---

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 48, S. 346, u. Bd. 54, S. 239. — Journal für prakt. Chemie, Bd. 36, S. 89. — Annal. de Chimie et de Phys. [3] T. IX, p. 89.

Digitized by Google

*Bernsteinsäure. Succinylsäure. Succylsäure[1]). Diese Säure ist in neuester Zeit viel häufiger beobachtet als früher, wo sie nur aus dem Bernstein dargestellt war. Reich konnte sie in allen fossilen Hölzern, Coniferenzapfen und dergleichen des Samlandes nachweisen. Die schwarze kohlige Masse, welche bei der Destillation von Aether aus Alkohol und Schwefelsäure sich bildet, soll bei dem Erhitzen auch ein Sublimat von Bernsteinsäure geben (Vorwerck). Auch in lebenden Pflanzen ist sie beobachtet, so neben Aepfel- und Citronensäure in *lactuca sativa* und *virosa*; die Säure, welche im Wermuth an Kali gebunden vorkommt (Braconnot's Wermuthsäure), ist ebenfalls Bernsteinsäure (Zwenger). Im Thierreich glaubt Heintz diese Säure in dem flüssigen Inhalt der Echinococcenbälge beobachtet zu haben.

Die Bernsteinsäure bildet sich, meist neben Korksäure, als letztes Oxydationsproduct bei der Einwirkung kochender Salpetersäure auf gewöhnliches und japanisches Wachs, auf Wallrath, auf Margarin- und Stearinsäure und auf Buttersäure. — Die Bildung der Bernsteinsäure durch Gährung ist jetzt eine nicht selten beobachtete Thatsache. Piria fand zuerst, dass eine Lösung von unreinem Asparagin schnell gährt, und sich unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser und 2 Aeq. Wasserstoff in bernsteinsaures Ammoniak verwandelt. Jetzt weifs man durch Dessaignes schöne Versuche, dass viele andere Substanzen bei der Gährung in Bernsteinsäure übergehen; saures äpfelsaures Kali oder Kalksalz, fumarsaurer Kalk, maleinsaurer und aconitsaurer Kalk, asparaginsaures Kali, selbst Erbsenmehl und die fettfreie Emulsion von süfsen Mandeln geben, wenn sie durch faulen Käse bei Gegenwart von Kreide in Gährung versetzt werden, bernsteinsauren Kalk. — Die durch Gährung dieser Substanzen erhaltene Bernsteinsäure ist viel leichter rein zu erhalten, als das Product der trockenen Destillation von Bernstein, welches freilich für medicinische Zwecke gerade des hartnäckig anhängenden Oels wegen den Vorzug verdienen mag; wenigstens darf bei dieser Verwendung sicher die durch Gährung erhaltene ölfreie Säure der unreinen nicht substituirt werden. — Um für chemische Zwecke das Oel der gewöhnlichen Bernsteinsäure zu zerstören, verfährt man am sichersten so, dass man die unreine Säure in einer Retorte mit Vorlage in dem vierfachen Gewicht gewöhnlicher Salpetersäure (einfaches Scheidewasser) in der Siedhitze löst, etwa eine halbe Stunde sieden lässt, und dann die Lösung in einer Schaale durch Erkalten zum Krystallisiren bringt; die erhaltenen Krystalle werden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Wasser farb- und geruchlos erhalten, und sind frei von anhängender Salpetersäure.

Eine sehr ergiebige Darstellungsmethode der reinen Bernsteinsäure gründet sich auf die Beobachtung von Dessaignes, dass äpfelsaurer Kalk mit Wasser übergossen nach einiger Zeit in bernsteinsauren Kalk übergegangen war. Liebig zeigte nun, dass diese Gährung auch durch Bierhefe, faulenden Käse oder Fibrin eingeleitet wird, und dann in kürzerer Zeit die Umwandlung erfolgt, als ohne Zusatz dieser Gährungserreger.

Die von Liebig gegebenen Vorschriften sind folgende:

1) Man übergiefst 1 Kilogramm äpfelsauren Kalk mit 6 Liter Was-

---

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 47, S. 253; Bd. 48, S. 122; Bd. 49, S. 154; Bd. 70, S. 102, 104 u. 363; Bd. 74, S. 361. — Annalen für Physik und Chemie, Bd. 80, S. 114. — Comptes rendus de l'académie, T. XXXI, pag. 432.

Digitized by Google

ser, setzt $^1/_4$ Liter Bierhefe hinzu, und lässt das Gemenge an einem mäfsig warmen Orte einige Tage stehen. Es beginnt alsbald eine lebhafte Entwickelung von Kohlensäuregas, und nach Verlauf von drei Tagen fängt der aufgeschlämmte äpfelsaure Kalk an eine körnig krystallinische Beschaffenheit anzunehmen; diese Körner, eine Doppelverbindung von bernsteinsaurem und kohlensaurem Kalk, werden im Verlauf der Gährung immer gröfser und schwerer, und wenn die Gasentwickelung aufgehört hat, zeigt die Masse beim Umrühren nicht mehr die schlammige Beschaffenheit wie im Anfange.

2) Roher äpfelsaurer Kalk, wie man ihn aus den Vogelbeeren nach zwei- bis dreimaligem Auswaschen mit Wasser erhält (s. Aepfelsäure, Suppl. S. 40), wird in einem irdenen oder steinzeugenen Topfe mit der dreifachen Menge Wasser von 40° eingeteigt, und diese Mischung mit $^1/_{12}$ vom Gewicht des Kalksalzes an faulem Käse versetzt, der zuvor mit Wasser zu einer Emulsion angerieben ist. An einem 30°—40° warmen Orte stellt sich sehr bald eine Gasentwickelung ein; bei Anwendung von 15 Pfund äpfelsaurem Kalk ist diese nach 5 bis 6 Tagen vollendet.

Sehr wesentlich ist, dass die Gährung nicht zu stürmisch wird, es darf deshalb der Wärmegrad bei der Gährung nicht zu hoch steigen, und die zugesetzte Menge der Hefe oder von Käse nicht zu grofs seyn. Bei einer richtig verlaufenen Gährung entwickelt sich nur Kohlensäure; sobald Wasserstoffgas auftritt, findet ein anderer Gährungsprocess statt, bei dem keine Bernsteinsäure gebildet, oder die gebildete zerlegt wird.

Das auf eine oder die andere Weise gewonnene Doppelsalz von bernsteinsaurem und kohlensaurem Kalk wird, nach Aufhören aller Gährungserscheinungen, auf einem Seihtuch gesammelt, mehrmals mit kaltem Wasser abgewaschen und dann so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt als noch Aufbrausen erfolgt, bis also diejenige Hälfte des Kalks, welche an Kohlensäure gebunden war, mit Schwefelsäure gesättigt ist. Hierauf setzt man eine der schon verbrauchten gleiche Menge Schwefelsäure zu, und erhitzt die Masse zum Sieden, bis das Salz seine körnige Beschaffenheit vollständig verloren hat und breiig geworden ist. Nach dem Absetzen wird die über dem Gyps stehende saure Flüssigkeit abgegossen, der Satz auf einem leinenen Spitzbeutel ausgewaschen, und endlich die gemengten Flüssigkeiten, welche sauren bernsteinsauren Kalk und freie Bernsteinsäure gelöst enthalten, eingedampft. Zeigt sich hierbei auf der Oberfläche der Lösung eine Krystallhaut, so setzt man concentrirte Schwefelsäure in kleinen Portionen hinzu, so lange noch ein Niederschlag von Gyps entsteht. Da die Flüssigkeit gewöhnlich nochmals zu einem Brei gesteht, so muss sie vor dem Filtriren wieder mit Wasser verdünnt werden. Durch Eindampfen der filtrirten, jetzt nur noch wenig Gyps enthaltenden Bernsteinsäurelösung und Abkühlen erhält man eine Krystallisation von bräunlich gefärbter Säure; diese wird zum zweiten Mal in wenig siedendem Wasser gelöst, die erhaltenen Krystalle dann auf einem Trichter mit wenig reinem Wasser ausgewaschen, darauf in Wasser gelöst, mit etwas Blutkohle versetzt und zum Sieden erhitzt. — Aus der wasserhellen Lösung schiefst nun die Säure in blendend weifsen Krystallen an, welche durch Auflösen in Weingeist, oder durch Sublimation von einer Spur beigemengtem Gyps leicht zu reinigen sind.

3 Pfund trockener äpfelsaurer Kalk liefern hierbei 1 Pfund reine Bernsteinsäure.

Bei dieser Gährung zerlegen sich 6 Aeq. wasserfreie Aepfelsäure in

Digitized by Google

4 Aeq. Bernsteinsäure, 4 Aeq. Kohlensäure, 1 Aeq. Essigsäure und 1 Aeq. Wasser.

$$\underbrace{6\,(C_4H_2O_4)}_{\text{Aepfelsäure}} = \underbrace{4\,(C_4H_2O_3)}_{\text{Bernsteinsäure.}} + 4\,CO_2 + C_4H_3O_3 + HO.$$

Sobald bei zu stürmischer Gährung neben Kohlensäure Wasserstoffgas sich bildet, so wird weniger Bernsteinsäure erhalten; es verschwindet dann auch die Essigsäure, und an deren Stelle findet sich Buttersäure neben einem Fermentöl von starkem, den Borsdorffer Aepfeln ähnlichem Geruch. — Es ist wahrscheinlich, dass hierbei die Buttersäure theils direct aus Aepfelsäure, theils auch durch Umwandlung der zuerst entstandenen Bernsteinsäure sich bildet. — 4 Aeq. Aepfelsäure und 3 Aeq. Wasser enthalten nämlich die Bestandtheile von 1 Aeq. Buttersäure, 8 Aeq. Kohlensäure und 4 Aeq. Wasserstoff.

$$\underbrace{4\,(C_4H_2O_4)}_{\text{Aepfelsäure}} + 3\,HO = \underbrace{C_8H_7O_3}_{\text{Buttersäure.}} + 8\,CO_2 + 4\,H.$$

Aber auch 3 Aeq. Bernsteinsäure und 2 Aeq. Wasser enthalten die Elemente von 1 Aeq. Buttersäure, 4 Aeq. Kohlensäure und 1 Aeq. Wasserstoff.

$$\underbrace{3\,(C_4H_2O_3)}_{\text{Bernsteinsäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_8H_7O_3}_{\text{Buttersäure.}} + 4\,CO_2 + H.$$

Obgleich die Bernsteinsäure keine ausgedehnte Anwendung findet, so kommen doch bei ihrem hohen Preise häufig Verfälschungen vor, besonders solche mit Weinstein, Alaun, schwefelsaurem Kali u. s. w. sind beobachtet. Diese Zusätze lassen sich durch Erhitzen der Substanz auf dem Platinblech, oder durch Behandlung mit Alkohol entdecken, die reine Säure verflüchtigt sich und löst sich in Weingeist ohne Rückstand. — War sie mit Weinsäure verfälscht, so bleibt beim Erhitzen an der Luft ein kohliger Rückstand. Die nicht selten vorkommende Beimengung von Salmiak lässt sich beim Zusammenreiben mit einem Ueberschuss von Kalkhydrat durch den Geruch nach Ammoniak leicht nachweisen. Die officinelle reine Bernsteinsäure hinterlässt beim Erhitzen meist eine Spur eines feuerbeständigen Rückstandes, wahrscheinlich von der zur Reinigung verwendeten Knochenkohle oder von Brunnenwasser herrührend.

*Fe.*

*Bernsteinsaure Salze[1]). Die Bernsteinsäure bildet mit den Basen neutrale und saure, selten basische Salze; die Formel der wasserfreien Bernsteinsäure in den meisten Salzen lässt sich durch $C_4H_2O_3$ ausdrücken, in einzelnen Fällen verliert diese wasserfreie Säure noch $^1/_2$ Aeq. Wasser, so dass sie dann verdoppelt $= C_8H_3O_5$ ist. Döpping behält nach seinen Untersuchungen die ältere Formel von d'Arcet für die wasserfreie Säure in dem Salze $C_4H_2O_3$ bei; Gerhardt erklärt die Bernsteinsäure als zweibasisch; $= 2\,HO.C_8H_4O_6$. — Cahours u. Fehling schliefsen aus dem Verhalten des Bernstein-Aethers gegen Chlor und gegen Bleioxyd, so wie aus dem specif. Gewicht des Dampfes von bernsteinsaurem Aethyl- und Methyloxyd und aus der Zusammensetzung des basisch bernsteinsauren Bleioxyds, dass die Säure dreibasisch,

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 47, S. 253 u. 297; Bd. 49, S. 154; Bd. 56, S. 290. — Annales de Chimie et de Phys. [3] T. XVI, pag. 5.

Digitized by Google

$= 3HO. C_8H_3O_5$, und die wasserfreie Säure $C_8H_3O_5$ sey, wenn auch bis jetzt meist nur ein- und zweibasische Salze derselben bekannt sind. In Folgendem ist nun der gewöhnlichen Ansicht nach 1 Aeq. der wasserfreien Saure mit $C_4H_2O_3$ bezeichnet. — Viele bernsteinsaure Salze enthalten Wasser, welches sie meist bei 100° abgeben; doch enthalten selbst die neutralen Salze zuweilen noch Wasser, welches erst bei 150 bis 200° ausgetrieben wird [1]). Durch Hinzutreten von verschiedenen Quantitäten Wasser bildet dieselbe Base oft in ihrem Verhalten und in ihren Eigenschaften verschiedenartige Salze, und diese entstehen oft scheinbar unter ganz gleichartigen Umständen.

Die bernsteinsauren Salze bilden sich leicht beim Zusammenbringen der Basen oder deren kohlensaurer Salze mit Bernsteinsäure oder mittelst Zersetzung löslicher bernsteinsaurer Salze durch doppelte Wahlverwandtschaft. — Beim stärkeren Erhitzen werden alle bernsteinsaure Salze zersetzt, die der Metalloxyde unter Entwickelung von stechenden, zum Husten reizenden Dämpfen.

Bernsteinsaures Aethyloxyd. $C_4H_5O + C_4H_2O_3$. Man stellt diesen Aether auf die im Bd. I, S. 761 angegebene Weise dar. Wenn die mit Salzsäure gesättigte alkoholische Lösung mit Wasser gefällt ist, so wird der am Boden sich sammelnde Aether einmal mit wenig Wasser, dann mit Wasser mit Zusatz von hinreichend kohlensaurem Natron, darauf noch einige Mal mit reinem Wasser gewaschen und der Aether zuletzt über Chlorcalcium getrocknet. Man destillirt dann den getrockneten Aether für sich und sammelt das bei nahe 214° übergehende Destillat als reines bernsteinsaures Aethyloxyd, dessen Eigenschaften schon früher angegeben sind.

Zersetzungen des bernsteinsauren Aethyloxyds: 1) Durch Bleioxyd. Wird getrocknetes bernsteinsaures Aethyloxyd mit geglühtem Bleioxyd erwärmt, so lösen sich zuerst 8 bis 10 Proc. Bleioxyd auf; beim Erhitzen bis zum anfangenden Sieden trübt sich aber die zuerst klare Flüssigkeit und es scheidet sich ein weisses Salz ab, wahrscheinlich $2PbO. C_8H_3O_5$ (s. d. unten). Der mit Bleioxyd behandelte Aether fängt dann schon bei ungefähr 100° an zu sieden, es geht zuerst, neben etwas Bernsteinäther, Alkohol und Wasser über; der Siedepunkt steigt fortwährend, bis bei 214° wieder reiner Bernsteinäther übergeht. Nach diesem Verhalten ist der Bernsteinäther wasserhaltend, und daher $\left.\begin{matrix}2C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}. C_8H_3O_5$. (Fehling.)

2) Durch Ammoniak. Wird der Bernsteinäther für sich oder in weingeistiger Lösung mit wässerigem Ammoniak geschüttelt, so entsteht Succinamid (s. d. A.).

3) Durch Kalium und Natrium. Wenn Kalium mit getrocknetem Bernsteinäther zusammengebracht wird, so erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine lebhafte Einwirkung, die Masse erwärmt sich, es entwickelt sich ein brennbares Gas, wahrscheinlich Wasserstoff, die Masse färbt sich und wird dicker, so dass man durch Umrühren und zuletzt durch gelindes Erwärmen die Reaction unterstützen muss. Nach Beendigung der Reaction erwärmt man die Masse gelinde und nur kurze Zeit mit Wasser, und trennt nach dem Erkalten durch Filtriren das

---

[1]) Um das Letztere zu bezeichnen, ist HO zwischen Base und Säure gesetzt, während das bei 100° entweichende Krystallwasser mit HO nach der Säure bezeichnet ist.

Digitized by Google

gelöste bernsteinsaure Kali mit überschüssigem Kali von einer krystallinischen Masse, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt wird. — Diese Substanz ist gelblich krystallinisch von Atlasglanz, sie schmilzt bei 133°, sublimirt bei 206° ohne Zersetzung. Ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten nach kann dieser noch nicht hinlänglich bekannte Körper als einbasisch-bernsteinsaures Aethyloxyd angesehen werden $= C_4 H_5 O . C_8 H_3 O_5$; er wird durch Alkalien zersetzt, wobei sich Alkohol und eine stark gelb gefärbte Lösung von bernsteinsaurem Kali bilden. Natrium wirkt auf Bernsteinäther wie Kalium, doch ist die Reaction nicht so lebhaft.

4) Durch Chlor. Wird durch Bernsteinäther Chlor geleitet und das Product zuletzt in einer mit Chlor gefüllten Flasche der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, so bildet sich eine weisse krystallinische Masse, gechlorter Bernsteinäther, dessen empirische Formel $= C_{16}\left\{\begin{matrix} H \\ Cl_{13} \end{matrix}\right\} O_8$ ist; was $= 2\,C_4 Cl_3 O + HO + C_8 Cl_3 O_5$, d. h. 2 Aeq. gechlorter Aether, verbunden mit gechlorter Bernsteinsäure, in welcher nur 1 Aequivalent Wasserstoff nicht durch Chlor ersetzbar, also als Wasser darin enthalten ist, wonach die Bernsteinsäure $3HO . C_8 H_3 O_5$, d. h. dreibasisch seyn würde. — Der gechlorte Bernsteinäther ist in Wasser unlöslich, in Weingeist in der Wärme löslich, wird aber dabei zersetzt, indem sich neben chloressigsaurem und kohlensaurem Aethyloxyd ein Oel bildet, wie es auch durch Einwirkung von Weingeist auf Chlorkohlensäureäther entsteht.[1]) — Wird dieses Oel mit Kalihydrat erhitzt, oder wird der gechlorte Bernsteinäther mit überschüssigem Kali gekocht, so bildet sich neben Kohlensäure und Ameisensäure eine neue Säure, welche den nicht ganz passenden Namen Chlorbernsteinsäure oder Chlorsuccinsäure: $HO.C_6\left\{\begin{matrix} H \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} O_2$ erhalten hat. Die Säure ist krystallinisch, sehr sauer, macht auf der Zunge einen weissen Fleck, sie ist in Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 60° und stösst bei 75° Dämpfe aus, die sich zu seidenartigen Prismen verdichten; nur in concentrirter Lösung fällt sie das salpetersaure Silber, es bildet sich ein krystallinisches Salz, das sich am Lichte schwärzt.

Wird trockenes Ammoniakgas in Chlorbernsteinäther geleitet, so bilden sich neben Chlorammonium und etwas Paracyan zwei in Aether lösliche Substanzen, die beim Verdunsten dieses Lösungsmittels zurückbleiben und dann durch Behandeln mit wenig kaltem Wasser getrennt werden, indem chlorazosuccinsaures Ammoniak sich löst und Chlorocarbethamid ($C_{10} Cl_7 H_6 O_8$) krystallinisch zurückbleibt, welches durch Auflösen in kochendem Wasser und Krystallisiren gereinigt werden kann.

Die reine Chlorazosuccinsäure ($C_6 H Cl_3 N O_2$ nach Malaguti, oder $C_8 H_3 Cl_4 N O_4$ nach Gerhardt) stellt man aus dem unreinen Ammoniaksalz durch Fällen mit Salzsäure dar, man löst sie nochmals in Ammoniak und lässt sie nach dem Fällen mit Salzsäure aus Alkohol krystallisiren. Die Chlorazosuccinsäure ist in Wasser unlöslich, sie löst sich in Weingeist und Aether; sie schmilzt unter Wasser schon bei 83—85°, trocken erst bei 200°, fängt bei 125° an zu sublimiren und wird bei

[1]) Comptes rendus de l'académie, T. XVII, pag. 206. Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XLVII, S. 291.

Digitized by Google

150° schon durch Zersetzung gelb. Eine concentrirte Lösung von chlorazosuccinsaurem Ammoniak fällt Kalk-, Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalze. — Das im Vacuum getrocknete chlorazosuccinsaure Ammoniak zerlegt sich beim Erwärmen auf 100° unter Aufbrausen, durch entweichende Kohlensäure veranlasst; der Rückstand hinterlässt beim Behandeln mit Aether Chlorammonium, und aus der ätherischen Lösung erhält man das Amid einer neuen Säure, das Chlorosuccilamid $= C_4 Cl_2 O NH_2$, welches in weissen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt, es schmilzt bei 86 — 87°, destillirt bei höherer Temperatur, wie es scheint, unzersetzt über, löst sich schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Durch längeres Erhitzen des Amids mit Kali wird Ammoniak entwickelt und man erhält das Kalisalz der Chlorosuccilsäure, welche $C_4 Cl_2 HO_3$ seyn muss. — Das neutrale Kalisalz dieser Säure fällt in concentrirter Lösung die Kupfer-, Silber- und Bleisalze und Quecksilberchlorid; die Niederschläge sind in viel Wasser löslich.

Bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf frisch bereiteten Chlorbernsteinäther findet eine sehr lebhafte Reaction statt, es bilden sich die gleichen Producte, wie bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas.

Durch Erhitzen bis zu 290° wird der gechlorte Bernsteinäther zersetzt, es entweicht Kohlensäure und es destillirt ein schweres, rauchendes Oel, gechlortes Aldehyd, über, das durch Behandeln mit Wasser in Chlorkohlenstoff, Salzsäure, Chloressigsäure und Chlorbernsteinsäure zerfällt.

Diese verschiedenartigen Umsetzungen des gechlorten Bernsteinäthers lassen sich am einfachsten erklären, wenn man ihn als eine Verbindung von 2 Aeq. Chlorkohlensäureäther $= 2 (C_4 Cl_5 O . CO_2)$ plus einer complementären Substanz $C_6 Cl_3 HO_2$, dem Chlorosuccid, ansieht;

$$\underbrace{C_{16} Cl_{13} H O_8}_{\text{gechlorter Bernsteinäther}} = \underbrace{2 (C_5 Cl_5 O_3)}_{\text{Chlorkohlensäureäther}} + \underbrace{C_6 Cl_3 H O_2}_{\text{Chlorosuccid.}}$$

Das Chlorosuccid geht bei der Zersetzung durch Aufnahme von Wasser zunächst in Chlorbernsteinsäure ($HO . C_6 Cl_3 H O_2$) über, während der Chlorkohlensäureäther für sich zerfällt (Malaguti). — Dem ganzen Verhalten nach möchten diese Verbindungen sich der Metacetonreihe wohl zunächst anschliessen; Gerhardt meint, dass die richtige Formel für die Chlorsuccinsäure nicht $HO . C_6 \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl_3 \end{matrix} \right\} O_2$, sondern $HO . C_6 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl_3 \end{matrix} \right\} O_3$ sey, d.h. Metaceton- oder Propionsäure, in der 3 Aeq. Wasserstoff durch Chlor ersetzt sind.

Neutrales bernsteinsaures Ammoniak: $NH_4 O . C_4 H_2 O_3$. Durch Verdampfen einer Lösung von Bernsteinsäure in starkem, überschüssigem Ammoniak und Verdampfen unter einer Glocke über gebranntem Kalk erhält man das neutrale Salz in durchsichtigen, sechsseitigen Prismen. Das Salz ist leicht in Wasser und Weingeist löslich, verliert an der Luft fortwährend Ammoniak, wodurch die Lösung dann sauer reagirt. Beim Erhitzen des trockenen Salzes entweicht zuerst Ammoniak, bei stärkerer Hitze bildet sich neben Wasser Bisuccinamid oder Succinimid (s. d. A.).

Saures bernsteinsaures Ammoniak: $HO . C_4 H_2 O_3 + NH_4 O . C_4 H_2 O_3$. Man sättigt 1 Theil Säure vollständig mit Ammoniak, setzt der Flüssigkeit noch 1 Theil Säure hinzu und dampft bei gelinder

Digitized by Google

Wärme ab; das Salz krystallisirt leicht in gut ausgebildeten, sechsseitigen Prismen des ein- und eingliedrigen Systems, es löst sich leicht in Wasser und Weingeist, ist an der Luft selbst bei 100° unveränderlich, über 140° wird es zersetzt, indem sich hauptsächlich wieder Succinimid bildet.

Neutraler bernsteinsaurer Baryt: $BaO.C_4H_2O_3$. Bernsteinsaures Natron in concentrirter Lösung fällt Chlorbaryum sogleich, bei Anwendung verdünnter Lösungen entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit, etwas schneller, wenn man erhitzt; das Salz ist krystallinisch, in Wasser und in Bernsteinsäure sehr wenig löslich, leichter löslich in Essigsäure, besonders leicht in verdünnter Salz- oder Salpetersäure. — Das lufttrockene Salz enthält kein Krystallwasser, bei 200° erleidet es keine Veränderung. — Auch saure bernsteinsaure Alkalien fällen aus Barytlösungen neutrales Salz.

Neutrales bernsteinsaures Bleioxyd: $PbO.C_4H_2O_3$. Bernsteinsaure Alkalien fällen die Bleisalze überhaupt, freie Bernsteinsäure fällt nur das essigsaure Bleioxyd, das neutrale wie das basische; in der Wärme entsteht der Niederschlag langsamer, wird aber deutlicher krystallinisch. Das Salz ist wenig in Wasser, in Essigsäure und in Bernsteinsäure, leicht in Salpetersäure und in Kali löslich. Das lufttrockene Salz verliert selbst bei 250° kein Wasser.

Basisch bernsteinsaures Bleioxyd. Wir kennen mehrere derselben, in Zusammensetzung und Verhalten verschieden; sie sind in Wasser und Weingeist unlöslich, in Kali und Salpetersäure löslich, Ammoniak entzieht ihnen Säure, Essigsäure bildet daraus durch Entziehung von Bleioxyd neutrales Salz.

1) $3PbO.2C_4H_2O_3$. — Fällt man Bleiessig mit neutralem oder saurem bernsteinsauren Alkali in der Kälte, so entstehen etwas krystallinische Niederschläge von verschiedener Zusammensetzung. Fällt man aber Bleiessig mit einem bernsteinsauren Salz oder mit freier Bernsteinsäure in der Wärme, oder erhitzt man den in der Kälte entstandenen Niederschlag mit der darüber stehenden Flüssigkeit, so backt der Niederschlag zusammen und wird zähe und pflasterartig; nach dem Erkalten und Liegen an der Luft erhält man eine zerreibliche Masse, welche sich bei 100°, ohne zusammen zu backen, trocknen lässt; sie verliert dann bei höherer Temperatur kein Wasser mehr.

2) $3PbO.C_8H_3O_5$. — Dieses basische Bleisalz, welches die Bestandtheile des vorigen Salzes minus 1 Aeq. HO enthält, bildet sich jedesmal und ist von constanter Zusammensetzung, wenn man zu einer siedenden Lösung von Bleiessig eine kochende Lösung von vollkommen neutralem bernsteinsauren Ammoniak setzt, so lange, als der anfangs entstehende Niederschlag sich beim Umschütteln noch vollständig wieder löst; rührt man diese Flüssigkeit nun mit einem Glasstab um, entweder sogleich oder nachdem sie bei Abschluss der Luft erkaltet ist, so trübt sie sich sogleich und es entsteht ein reichlicher krystallinischer Niederschlag von basischem Bleisalz, welches Salz, wenn es einmal abgeschieden ist, sich auch beim Kochen nicht mehr in der überstehenden Flüssigkeit löst; es ist so unlöslich, dass bei Anwendung von hinreichend Ammoniaksalz die Mutterlauge kaum noch Spuren von Bleisalz enthält und beim Abdampfen für sich daraus neutrales bernsteinsaures Ammoniak krystallisirt, welches, einmal krystallisirt, bei 40° sich trocknen lässt, ohne Ammoniak zu verlieren. — Das basische Bleisalz hat im luft-

Digitized by Google

trockenen Zustande die angegebene Zusammensetzung, es verändert sich nicht bei 220°; mit absolutem Alkohol und Schwefelwasserstoff erhält man reine Bernsteinsäure daraus.

3) $3 PbO . C_8 H_3 O_5 + HO$ und $3 PbO . C_8 H_3 O_5 + 2 HO$. Wird eine Mischung von bernsteinsaurem Kali und Bleiessig erhitzt, so löst sich der anfangs entstandene pflasterartige Niederschlag (s. S. 544) bald gröfstentheils auf, lässt man die abgegossene Flüssigkeit bei vollständigem Abschluss der Luft erkalten, so bilden sich zuweilen erst nach Wochen oder Monaten kleine oder gröfsere Krystalle von Wasser enthaltendem, basich-bernsteinsaurem Bleioxyd. Aehnlich Krystalle bilden sich auch zuweilen aus der Mischung von bernsteinsaurem Ammoniak und Bleiessig (s. S. 544) beim langsamen Erkalten. Diese Krystalle, über Schwefelsäure getrocknet, verlieren dann bei 100° 1 oder 2 Aeq. Wasser, worauf ihr Gewicht sich dann auch nicht weiter bei 250° ändert.

Ueberbasisch bernsteinsaures Bleioxyd: $3 PbO . C_4 H_2 O_3$ und $5 PbO . 2 (C_4 H_2 O_3)$ oder $5 PbO . C_8 H_3 O_5$. — Wird bernsteinsaures Bleioxyd mit überschüssigem Ammoniak behandelt, oder Bleiessig mit bernsteinsanrem Ammoniak bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak gefällt, so bilden sich sehr basische Bleisalze von verschiedenem Bleigehalte.

Bernsteinsaures Eisenoxyd: $Fe_2 O_3 . 2 C_4 H_2 O_3$. Wird neutrales Eisenchlorid mit neutralem bernsteinsauren Alkali gefällt, so erhält man einen gelatinösen und aufgequollenen roth- oder zimmtbraunen Niederschlag, der sich nur schwierig absetzt, und auf dem Filter dasselbe bald verstopft, so dass er sich nicht vollständig auswaschen lässt. Dieser Niederschlag ist basisch bernsteinsaures Eisenoxyd; die überstehende Flüssigkeit enthält freie Säure, wie erklärlich. — Nach dem Trocknen ist der Niederschlag dunkel rothbraun, leicht zerreiblich, er giebt zerrieben ein dunkel ziegelrothes Pulver, erst bei 180° verliert er alles Wasser. Dieses Salz ist in kaltem Wasser und in Weingeist unlöslich; siedendes Wasser löst besonders bei Gegenwart von Essigsäure oder Bernsteinsäure einen Theil desselben auf, ohne es zu zersetzen, denn das aufgelöste Salz hat wieder dieselbe Zusammensetzung wie der Rückstand. — Wird dem neutralen Eisenchlorid vor dem Fällen mit bernteinsaurem Alkali essigsaures Natron zugesetzt, so fällt bernsteinsaures Eisenoxyd als ein blass ziegelrother, nicht gelatinöser Niederschlag, der sich gut absetzt und sich leicht filtriren lässt, und dann beim Auswaschen mit 60—70 grädigem Weingeist pulvrig bleibt, beim Auswaschen mit Wasser jedoch sogleich gelatinös wird.

Dieses basische Eisensalz entsteht jedes Mal bei der Scheidung von Manganoxydul- und Eisenoxydsalzen mittelst bernsteinsauren Alkalis, da hierbei, wie gezeigt, freie Säure entsteht, so ist diese die Ursache, dass beim Auswaschen mit siedendem Wasser ein Theil des Niederschlags wieder gelöst wird, aber unverändert, ohne Zersetzung desselben in lösliches saures und unlösliches überbasiches Salz (Döpping).

Wird frischgefälltes bernsteinsaures Eisenoxyd mit heifsem oder kalten Ammoniak übergossen, so wird der Niederschlag dunkler und weniger gelatinös, und nach dem Auswaschen bleibt ein überbasisches Eisensalz zurück, welches auf 1 Aequivalent über 15 Aeq. Eisenoxyd enthält.

Neutrales bernsteinsaures Kali: 1) $KO . C_4 H_2 O_3 + 2 HO$. Durch Neutralisation von kohlensaurem Kali mit Bernsteinsäure und Krystallisation der Lauge bildet sich dieses Salz in undeutlichen Krystallen,



Digitized by Google

es ist zerfliefslich, leicht löslich in Wasser und Weingeist, verliert sein Krystallwasser bei 100°, ohne sich bei 200° weiter zu zersetzen.

2) $2(KO.C_4H_2O_3)+HO$. Dieses auf gleiche Weise wie das vorige dargestellt, krystallisirt in rhombischen Tafeln, ähnlich dem chlorsauren Kali. Es ist luftbeständig, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, verliert sein Krystallwasser bei 100°. Die Umstände, unter welchen das eine oder das zweite Salz entsteht, sind nicht näher ermittelt.

Saures bernsteinsaures Kali: 1) $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}2\,C_4H_2O_3+4\,HO$.

Versetzt man eine Lösung von neutralem Salz mit eben so viel Bernsteinsäure, als sie schon enthält, so bekommt man beim Abdampfen das saure Salz in durchsichtigen sechsseitigen Prismen des 1- und 1gliedrigen Systems. Dieses Salz verwittert, es giebt bei 100° alles Krystallwasser ab, ist in Wasser und Weingeist löslich, färbt Lackmuspapier roth. Ueber 230° erhitzt, verflüchtigt sich ein Theil der Bernsteinsäure.

2) $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}2\,C_4H_2O_3$. Zuweilen krystallisirt das saure Salz aus der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unmittelbar wasserfrei, und lufttrocken verändert es sein Gewicht dann auch nicht bei oder über 100°.

3) $\left.\begin{matrix}KO\\2HO\end{matrix}\right\}4\,C_4H_2O_3+3\,HO$. Dieses vierfach saure Salz krystallisirt aus der Lösung des vorigen mit Bersteinsäure versetzten Salzes; es verliert bei 100° 3 Aequivalent Wasser.

4) $\left.\begin{matrix}KO\\2HO\end{matrix}\right\}4\,C_4H_2O_3$. Dieses Salz, von der Zusammensetzung des vorigen, wenn es bei 100° getrocknet ist, krystallisirt zuweilen bei gewöhnlicher Temperatur wasserfrei aus der Lösung; und verliert bei 100° nicht an Gewicht. — Beide Salze sind abnorm, indem sie auf 4 Aeq. Säure 1 Aeq. Kali und nur 2 Aeq. basisches Wasser enthalten.

Neutraler bernsteinsaurer Kalk: 1) $CaO.C_4H_2O_3+3\,HO$. Wenn man zu einer Lösung von Chlorcalcium bei gewöhnlicher oder wenig höherer Temperatur eine Lösung von bernsteinsaurem Natron setzt, so bilden sich je nach der Concentration der Lösungen schneller oder langsamer nadelförmige Krystalle, bleiben diese 24 Stunden in der Flüssigkeit, so verringern sie ihr Volum, werden hart und dicht, aber haben noch dieselbe Zusammensetzung wie vorher. Dieser Kalksalz löst sich schwierig in Wasser und in Essigsäure, leichter in Bernsteinsäure oder in Salz- und Salpetersäure. Bei 100° verliert es etwa $^5/_6$ seines Wassers, das letzte $^1/_6$ geht erst über 150° vollständig fort.

2) $CaO.HO.C_4H_2O_3$. Werden die Lösungen von bernsteinsaurem Natron und von Chlorcalcium kochend gemengt, so entsteht sogleich ein krystallinischer Niederschlag von der angeführten Zusammensetzung. Schnell ausgewaschen und zwischen Papier getrocknet, bleibt er auch bei 100° unverändert, erst gegen 200° verliert er 1 Aequivalent Wasser. Im feuchten Zustand nimmt er bald Wasser auf, und geht in das vorige Salz über.

Saurer bernsteinsaurer Kalk: $\left.\begin{matrix}CaO\\HO\end{matrix}\right\}2\,C_4H_2O_3+2\,HO$.

Wenn man eine Lösung von Bernsteinsäure auf feingepulverten Marmor bei höchstens 50—60° einwirken lässt, oder wenn das neutrale Kalksalz in verdünnter Salpetersäure in gelinder Wärme gelöst wird, so erhält man, bosonders nach der ersten Weise oft grofse, nadelförmige Krystalle von

Digitized by Google

constanter Zusammensetzung. Das Salz ist in Wasser löslich, durch Erhitzen mit Wasser oder mit Weingeist wird es leicht zersetzt in neutrales Salz und in freie Säure.

Bernsteinsaures Kupferoxyd: $CuO.C_4H_2O_3$. Man trägt nach und nach frischgefälltes kohlensaures Kupferoxyd in eine siedende wässerige Lösung von Bernsteinsäure, so dass diese in Ueberschuss bleibt. Das blaugrüne krystallinische Salz ist kaum in Wasser, selbst mit Hülfe von Bernsteinsäure, löslich; doch fällen die bernsteinsauren Alkalien nicht die Kupferoxydsalze.

Neutrale bernsteinsaure Magnesia. Wird kohlensaure Magnesia in wässeriger Bernsteinsäure bis zur Sättigung gelöst, so erhält man eine neutrale Flüssigkeit, aus der beim Eindampfen oder bei längerem Stehen neutrales Magnesiasalz krystallisirt; es ist leicht löslich in Wasser; in der Zusammensetzung und in einzelnen Eigenschaften ist es sehr verschieden, was theils von der Concentration der Flüssigkeit, theils von unbekannten Ursachen abhängt.

1) $MgO.C_4H_2O_3 + 6\,HO$. Es krystallisirt aus den ziemlich concentrirten Flüssigkeiten in langen prismatischen, aber undeutlichen Krystallen, deren Grundform der Rhomboeder zu seyn scheint; die Krystalle sind ziemlich hart, werden an der Luft trübe, ohne an Gewicht zu verlieren. Bei 100° verlieren sie nur $^{11}/_{12}$ ihres Krystallwassers, das letzte $^1/_{12}$ geht erst bei 200° fort, so dass das Salz als $2\,(MgO.C_4H_2O_3) + HO + 11\,HO$ bezeichnet werden kann.

2) $2\,(MgO.C_4H_2O_3) + 11\,HO$.— Aus einer sehr concentrirten Lösung von bernsteinsaurer Magnesia bilden sich zuweilen erst nach einigen Tagen diese Krystalle; sie lösen sich langsamer in Wasser als das Salz und unterscheiden sich besonders auch durch ihre viel gröfsere Härte. Das Salz verwittert sehr langsam, und wird dann zerreiblich. Nachdem es bei 100° getrocknet ist, verliert es auch bei 200° kein Wasser mehr.

3) $MgO.HO.C_4H_2O_3 + 4\,HO$. Aus einer ziemlich concentrirten Lösung hatte sich dieses Salz nach einigen Tagen als eine leicht zerbrechliche Kruste abgeschieden, das Salz ist vollkommen luftbeständig. Bei 100° verliert es $^4/_5$ seines Wassergehaltes, das letzte $^1/_5$ geht erst bei 200° fort.

Basisch bernsteinsaure Magnesia: $6\,MgO.3\,HO + 2\,C_4H_2O_3$. Man versetzt eine Lösung von bernsteinsaurer Magnesia mit Ammoniak, es bildet sich ein weifser pulveriger Niederschlag, der unlöslich in Wasser und Weingeist ist, sich leicht in Säuren löst. Das Salz verliert das Wasser erst bei 200°.

Bernsteinsaure Magnesia mit bernsteinsaurem Kali: $\left.\begin{matrix}MgO\\KO\end{matrix}\right\}2\,C_4H_2O_3 + 5\,HO$. Dieses Salz krystallisirt zuweilen aus einer Lösung von gleichem Mischungsgewicht von Magnesia und Kali-alz; es krystallisirt in hexagonalen Doppelpyramiden, es ist leicht in Wasser löslich, verändert sich an der Luft nicht, verliert sein Wasser bei 100°, das trockene Salz zieht begierig Feuchtigkeit aus der Luft an. — Es gelingt nicht immer dieses Salz darzustellen.

Bernsteinsaures Manganoxydul: $MnO.C_4H_2O_3 + 4\,HO$. Man löst kohlensaures Manganoxydul in der Wärme in wässeriger Bernsteinsäurelösung. Es bilden sich beim Verdampfen der Lösung amethyst-



Digitized by Google

rothe Krystalle des 1 und 1gliedrigen Systems; sie sind leicht löslich in Wasser, nicht in Weingeist, sie werden durch Erwärmen bei 100° wasserfrei.

Bernsteinsaures Methyloxyd: $C_2 H_3 O . C_4 H_2 O_3$. Zur Darstellung dieser Verbindung löst man Bersteinsäure in Holzgeist, und leitet durch die erwärmte Flüssigkeit Salzsäure; verjagt den gröfseren Theil der Salzsäure im Wasserbad, trennt dann den Methyläther durch Zusatz von Wasser, und reinigt ihn ähnlich wie beim bernsteinsauren Aethyloxyd angegeben ist. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Verbindung fest, krystallinisch, sie schmilzt bei + 20°; diese Flüssigkeit hat ein specifisches Gewicht von 1,118, sie erstarrt etwas unter 16°, und siedet bei 198°. Der Methyläther ist kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. 1 Volumen bernsteinsaures Methyloxyd in Gasform wiegt 5,05, es enthält nämlich:

| | | |
|---|---|---|
| 3 | Vol. Kohlenstoff | = 2,50 |
| 5 | „ Wasserstoff | = 0,34 |
| 2 | „ Sauerstoff | = 2,21 |
| 1 | Vol. bernsteinsaures Methyloxyd | = 5,05 |

Das Lichtbrechungsvermögen des flüssigen Methyloxydsalzes = 1,41.

Neutrales bernsteinsaures Natron: $NaO . C_4 H_2 O_3 + 6 HO$. Wie das Kalisalz dargestellt; es krystallisirt in schiefen rhomboedrischen Säulen, nach der Richtung einer der Seitenaxen verkürzt; zuweilen krystallisirt es in nadelförmigen Krystallen. Es verwittert an der Luft, verliert sein Krystallwasser vollständig bei 100°, und löst sich leicht in Wasser und wässerigem Weingeiste.

Saures bernsteinsaures Natron: 1) $\left.\begin{matrix} NaO \\ HO \end{matrix}\right\} 2 C_4 H_2 O_3 + 6 HO$.

Das Salz wird wie das saure Kalisalz dargestellt; es krystallisirt in sechsseitigen verkürzten Prismen des 1- und 1gliedrigen Systems. Das Salz verwittert an der Luft, bei 100° geht alles Krystallwasser fort; es löst sich leicht in Wasser und Weingeist.

2) $\left.\begin{matrix} NaO \\ HO \end{matrix}\right\} 2 C_4 H_2 O_3 + 4 HO$. Dieses krystallisirt zuweilen aus der wie bei 1) dargestellten Lösung in verworrenen Krystallmassen, es verwittert nicht an der Luft.

Bernsteinsaures Nickeloxydul: $NiO . C_4 H_2 O_3 + 4 HO$. Man löst frischgefälltes Nickeloxydulhydrat in wässeriger Bernsteinsäure in der Wärme; das Salz schiefst beim Verdampfen der Lösung in undeutlichen grünen Krystallen an; es ist löslich in Wasser, in Essigsäure und in Ammoniak, nicht in Weingeist. Bei 130° wird es wasserfrei.

Bernsteinsaures Silberoxyd: $AgO . C_4 H_2 O_3$. Eine Lösung von Bernsteinsäure oder von bernsteinsauren Salzen fällt aus Silbersalzen weifses bernsteinsaures Silberoxyd; es ist wenig in Wasser, in Essigsäure oder Bernsteinsäure, leichter in Salpetersäure oder in Ammoniak löslich. Es färbt sich bei 150° sehr stark. Das lufttrockene Salz enthält kein Wasser.

Bernsteinsaurer Strontian: $SrO . C_4 H_2 O_3$. Das wie das Barytsalz dargestellte Salz ist weifs, pulverig, schwer in Wasser, leichter in Säuren, selbst in Essigsäure und Bernsteinsäure löslich.

Digitized by Google

Bernsteinsaures Uranoxyd: $Ur_2O_3 . C_4H_2O_3 + HO$. Man erhält dieses hellgelbe Salz, wenn man eine Lösung von 4 Theilen krystallisirtem salpetersauren Uranoxyd mit 1 Theil gelöster Bernsteinsäure versetzt, zur Trockne verdampft, und mit wenig Wasser auswäscht. Oder man versetzt eine Lösung von salpetersaurem Uranoxyd mit einer Lösung von saurem bernsteinsauren Natron, beim Abdampfen scheidet sich das Salz schön gelb krystallinisch ab. Das bernsteinsaure Uranoxyd ist gelb, in Wasser sehr wenig löslich, durch heifses Wasser wird ihm Säure entzogen, in Alkohol ist es unlöslich. Es verliert 1 Aeq. Wasser erst bei 230°—240°.

Bernsteinsaures Uranoxyd-Kali: $2(Ur_2O_3 . C_4H_2O_3) + KO . C_4H_2O_3 + HO$. Man stellt dieses Doppelsalz dar durch Abdampfen von einer Lösung von salpetersaurem Uranoxyd, welche mit überschüssigem neutralen bernsteinsauren Kali versetzt ist, es scheidet sich dann als ein hellgelbes schweres Salz aus, welches durch Auswaschen mit Wasser oder besser mit Alkohol gereinigt wird. Oder besser, man fällt salpetersaures Uranoxyd mit kaustischem Kali, wäscht den Niederschlag ziemlich vollständig aus, und vertheilt ihn noch feucht in einer Lösung von überschüssiger Bernsteinsäure, beim Digeriren damit wird der Niederschlag zuerst gelatinös schleimig, dann dicht und hellgelb; man dampft dann zur Trockne ab, und wascht mit warmem Alkohol aus. Das Doppelsalz ist hellgelb, nicht krystallinisch, es ist nicht in Wasser löslich, wird aber durch längeres Auswaschen besonders mit warmem Wasser zersetzt, indem sich Kalisalz löst, und ein basisches Uransalz zurückbleibt. Das Salz verliert erst bei 220° 2 Proc. = 1 Aeq. Wasser.

Bernsteinsaures Uranoxyd-Natron: $2(Ur_2O_3 . C_4H_2O_3) + NaO . C_4H_2O_3 + HO$. Es wird wie das Kalisalz am besten aus Uranoxyd-Natron und Bernsteinsäure und Auswaschen mit Alkohol dargestellt. Es hat analoge Zusammensetzung und Eigenschaften wie das Kalisalz (Fehling). Wahrscheinlich bilden bernsteinsaurer Kalk und Baryt ähnliche Doppelsalze mit bernsteinsaurem Uranoxyd wie das Kali- und Natronsalz.

Bernsteinsaures Zinkoxyd: $ZnO . C_4H_2O_3$. Man bringt zu einer siedenden Lösung von Bernsteinsäure frisch gefälltes kohlensaures Zinkoxyd langsam ein, doch, wie beim Kupfersalz, mit der Vorsicht, dass Säure überschüssig bleibt. Es bildet sich dann ein wasserfreies Salz, schwer löslich in Wasser und in Bernsteinsäure, doch leicht löslich in Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren. Die bernsteinsauren Alkalien fällen, besonders in concentrirten Lösungen, die Salze von Ceroxydul, Ytererde, Beryllerde, Alaunerde, Thorerde und Zirkonerde, ferner das einfach Chlorchrom, die Zinnoxydul- und Zinnoxydsalze. Die Salze von Kadmiumoxyd und Wismuthoxyd sind löslich.

Es ist zweifelhaft, ob bestimmte Verbindungen der Bernsteinsäure mit Antimonoxyd, mit Chromoxyd, mit Quecksilberoxydul und Oxyd existiren. Frisch gefälltes Antimonoxyd löst sich kaum merklich in Bernsteinsäure und bernsteinsauren Alkalien; dasselbe gilt vom Chromoxydhydrat; nach Moser und Berlin existirt freilich eine Verbindung des Chromoxyds mit der Säure. — Beim Vermischen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul und bernsteinsaurem Natron entsteht ein weifser Niederschlag, der Salpetersaure und Bernsteinsäure mit Quecksilberoxydul enthält. Bernsteinsäure und bernsteinsaure Alkalien fällen Quecksilber-

Digitized by Google

chlorid nicht, auch beim Kochen von Bernsteinsäure mit Quecksilberoxyd mit oder ohne Zusatz von Essigsäure entsteht keine bestimmte Verbindung.

*Fe.*

Beryllium, Bestimmung und Trennung desselben. Es wird immer in der Form von Beryllerde gewogen und in diese durch Glühen des Hydrats oder des basisch kohlensauren Salzes übergeführt. — Ist in einer Lösung nur ein Beryllerdesalz enthalten, so versetzt man sie mit Ammoniak in geringem Ueberschuss, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn gut aus, trocknet und glüht dann. — Sind in einer Lösung neben Beryllerde noch andere basische Oxyde gelöst, so fällt man zuerst mit Schwefelwasserstoff, was sich durch dieses Gas fällen lässt, aus der filtrirten — vom Schwefelwasserstoff durch Erwärmen befreiten und wieder mit etwas Salpetersäure gekochten — Flüssigkeit mit Ammoniak die Beryllerde; zugleich können dann aber vorzüglich noch Thonerde und Eisenoxyd im Niederschlage enthalten seyn, aus welchem Kalilösung die Thonerde und Beryllerde mit Zurücklassung des Eisenoxyds auszieht. Kocht man diese kalische Lösung, nachdem sie vorher mit Wasser verdünnt ist, so wird dadurch nur die Beryllerde gefällt, die man sogleich mit heifsem Wasser auswäscht, glüht und wägt. Sie ist nach vollständigem Auswaschen frei von Kali. — Beryllerde lässt sich von der Thonerde auch durch kohlensaures Ammoniak trennen; sind beide in einer sauren Lösung, so fällt man sie entweder mit Ammoniak und digerirt den ausgewaschenen Niederschlag in einer verschliefsbaren Flasche anhaltend mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak, oder setzt unmittelbar kohlensaures Ammoniak in concentrirter Lösung und im Ueberschuss zur Lösung beider Erden. Es löst sich nur die Beryllerde; man filtrirt von der Thonerde, dampft das Filtrat in einer Porcellan- oder Platinschale zur Trockne, glüht und wägt die trockene Masse; der Rückstand ist Beryllerde. — Berthier hat noch ein anderes Verfahren zur Trennung dieser beiden Erden angeführt, welches jedoch, nach Böttinger, kein genaues Resultat geben soll. Der mit Ammoniak erhaltene Niederschlag, aus Thonerde und Beryllerde bestehend, wird mit Wasser angerührt und durch dasselbe schwefeligsaures Gas geleitet, bis Alles gelöst ist. Man kocht darauf die Lösung, so lange noch schwefelige Säure sich entwickelt; es fällt dann basisch schwefelsaure Thonerde als schweres Pulver nieder, welches leicht ausgewaschen werden kann; die Beryllerde wird aus der Flüssigkeit durch Ammoniak gefällt. — Berzelius giebt an, dass wenn man den Niederschlag beider Erden mit einer concentrirten Lösung von Chlorammonium kocht, so lange sich noch Ammoniak entwickelt, die Beryllerde aufgelöst wird, die Thonerde dagegen zurückbleibt. — Setzt man zu einer Lösung von Beryllerde und Thonerde in einer Säure kohlensauren Baryt und lässt damit in der Kälte stehen, so wird nur die Thonerde gefällt. — Die Trennung der Beryllerde von den alkalischen Erden ist mit keinen Schwierigkeiten verbunden. Aus der Lösung kann sie mit Ammoniak gefällt werden, bei Gegenwart von Magnesia muss man vorher Salmiak zusetzen oder man fällt den Baryt oder Strontian mit Schwefelsäure, den Kalk mit oxalsaurem Ammoniak u. s. w.

*Lp.*

Betaharz s. Harze.

Betaorcein s. Orcein.

Digitized by Google

*Bezoar[1]). Die als Bezoar bezeichneten Concretionen sind vielfach untersucht: von Taylor, Guibourt, neuerdings von Göbel, Lipowitz und von Merklein und Wöhler. Hiernach hat man diese Concretionen als Darmsteine anzusehen. Der chemischen Zusammensetzung nach kann man nach den vorhandenen Untersuchungen 9 verschiedene Arten (Taylor) von Concrementen unterscheiden; sie bestehen nämlich der Hauptmasse nach 1) aus phosphorsaurem Kalk, oder 2) aus phosphorsaurer Magnesia, 3) aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, 4) aus oxalsaurem Kalk, 5) aus vegetabilischen Haaren, 6) aus thierischen Haaren, 7) aus Ambra, 8) aus Lithofellinsäure oder endlich 9) aus Ellagsäure (Bezoarsäure).

Die echten occidentalischen Bezoare bestehen hauptsächlich aus basisch phosphorsaurem Kalk, und stammen aus Südamerika (Taylor).

Die harzigen oder echten orientalischen Bezoare kommen meistens aus Persien zum Theil aus Golconda. Die persischen Bezoare sollen zum Theil Darmsteine einer wilden persischen Gebirgsziege (Pasen) seyn, sie heifsen deshalb eigentlich Pasalor, woraus Bezoar entstanden ist. Eine andere Art der orientalischen Bezoare welche man Pedru Bugia nennt, stammt von Babianum cyrocephalum, und ist ganz besonders geschätzt (Kämpfer). Wie sehr überhaupt im Orient die Bezoare geschätzt sind, dafür spricht die Thatsache, dass der Schah von Persien 1808 an Napoleon einen solchen Bezoar übersandte.

Die echten orientalischen Bezoare sind durch den glänzenden harzigen Bruch charakterisirt, weshalb Fourcroy und Vauquelin sie auch als harzige Bezoare bezeichnen; sie sollen von den nachgemachten sich dadurch unterscheiden, dass sie, in heifsem Wasser aufgeweicht, dasselbe nicht färben und keinen Gewichtsverlust erleiden, und dass sie mit einem glühenden Eisendraht berührt, denselben nicht oder kaum eindringen lassen. (Tavernier). — Der Zusammensetzung nach sind besonders zwei verschiedene Arten der harzigen Bezoare zu unterscheiden, die welche aus Bezoarsäure oder Ellagsäure (s. d. A.), und die welche aus Lithofellinsäure (s. d. A.) bestehen.

Die aus Ellagsäure bestehenden Steine sind von bräunlicher oder fahler Farbe, zuweilen olivengrün, sie haben ein specif. Gewicht von ungefähr 1,6, sie schmelzen beim Erhitzen nicht, sondern verkohlen, und die Masse belegt sich mit gelben glänzenden Krystallen; sie lösen sich schwierig, und nur zum Theil in Alkohol, und sind fast unlöslich in Ammoniak. — Die aus Lithofellinsäure bestehenden Bezoare sind in der Regel mehr grün, von 1,1 specif. Gewicht, schmelzbar und in Alkohol leicht löslich (s. auch d. Artikel: Ellagsäure).

In den Bezoaren befindet sich meist ein als Kern dienender fremder Körper, Baumrinde oder dergl. Nach Kämpfer's Ansicht verdanken die Bezoare ihre Bildung und ihre Zusammensetzung unmittelbar den harzigen Bestandtheilen der Pflanzen, von welchen die Thiere sich nähren; Guibourt findet, dass überhaupt zwischen den in einer Gegend herrschenden Pflanzen und zwischen Secreten der von diesen Pflanzen sich nährenden Thiere eine merkwürdige Uebereinstimmung herrsche, wie diess

---

[1]) S. d. Artikel Ellagsäure (Bd. II. S. 882) u. Lithoffellinsäure (in Bd. IV); dann Guibourt, Compt. rend. de l'académ. XVI. p. 180., das Pharm. Centralbl. 1843, S. 700. Taylor: London, Edinburgh and Dublin, Philosoph. Magazine and Journal of science No. 184, p. 36. u. No. 186, p. 192., das Pharm. Centralbl. für 1846, S. 497.

Digitized by Google

namentlich beim sibirischen und beim canadischen Castoreum sich zeige; deren Geruch unter sich verschieden ist, während das eine mehr den Harzgeruch der in Canada wachsenden Kiefern hat, das sibirische einen Geruch besitzt, welcher an das in der Wärme aus Birkenrinde sich bildende Oel erinnert. *Fe.*

Bezoarsäure, syn. mit Ellagsäure, s. d.

Bicarbamid, i. e. Harnstoff.

Bilicholinsäure, syn. mit Cholinsäure, s. d. im Art. Galle.

Bilifellinsäure, syn. mit Fellinsäure, s. Art. Galle.

Bilifulvin s. Gallenfarbstoff.

Bilin s. Galle.

Biliverdin s. Gallenfarbstoff.

Bilsensäure hat Peschier eine von ihm im Bilsenkraute (*Hyoscyamus niger*) aufgefundene Säure genannt, deren Existenz jedoch noch problematisch ist. *Wp.*

Birkenöl, ätherisches I, durch Destillation der Rinde von *Betula lenta*, einem nordamerikanischen Baume, mit Wasser dargestellt; ist in der Rinde nicht fertig gebildet, sondern entsteht durch Mitwirkung von Wasser und einem emulsinartigen Stoffe aus einem in der Rinde enthaltenen geruchlosen Körper, dem Gaultherin (s. d. Art.), nach Art des Bittermandelöls und Senföls. Es ist identisch mit dem Gaultherinöl (s. d. Art.). *Wp.*

Birkenöl, ätherisches II. Von Grassmann durch Destillation der jungen Blätter von *Betula alba* erhalten, ist wasserklar und hat den eigenthümlichen balsamischen Geruch des eben entwickelten Birkenlaubes. Es schmeckt anfangs milde, hernach aber brennend gewürzhaft. Bei $-10^0$ ist es starr, doch ohne Krystallisation. Mit kochendem Wasser lässt sich ein Stearopten daraus extrahiren. In Alkohol und Aether löst es sich mit Leichtigkeit auf. *Wp.*

Birkenöl, brenzliches (syn. Dagged, schwarzer Degen)[1], ist eine Arthere, welche in Russland und andern nördlichen Ländern durch absteigende Destillation aus der Rinde der weifsen Birke gewonnen wird. Es ist braunschwarz, dickflüssig und riecht sehr stark. Man gebraucht es in Russland zum Einschmieren des Juftenleders.

Bei der Destillation liefert dieser Theer eine braune, saure Flüssigkeit. Erhitzt man diese wiederum auf $+ 100^0$, so destillirt ein saures,

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 44, S. 121.

Digitized by Google

hellgelbes Oel von angenehmem Geruche, dessen Sauerstoffgehalt mit der Dauer der Destillation von 1,05 bis 7 Procent anwächst. Durch Waschen mit Kalilauge, Destillation bei + 100°, Behandeln des Products mit Kalkwasser, nochmalige Destillation und wiederholte Rectification in einem Strome von Kohlensäure erhält man endlich ein farbloses Oel, welches nach Terpentinöl riecht. Es siedet bei + 156°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, aber nur wenig in Wasser und hat ein specif. Gewicht = 0,847 bei + 20°. In der Kälte setzt es Stearopten ab, an der Luft wird es gelb und dick. Von Salzsäure absorbirt es 32 Procent ohne eine krystallisirbare Verbindung zu geben. Mit Salpetersäure liefert es zwei negative mit Basen sich vereinigende Harze, welche dem Betulin nicht ähnlich sind. Zugleich geht ein grünes Oel und ziemlich viel Blausäure über. Dieses Oel hat die Zusammensetzung des Terpentinöls, aber das specif. Gewicht seines Dampfes ist viermal gröfser. *Wp.*

## *Bisuccinamid, s. Succinimid.

## Bitterfenchelöl s. Fenchelöl.

## *Bittermandelöl, rohes oder ungereinigtes.

(Ueber seine Bestandtheile vergl. Bd. I. S. 747). Der nie fehlende Bestandtheil des ungereinigten Oels ist Blausäure, dessen relative Menge aber nicht constant ist. Dass die Blausäure die Giftigkeit des Oels bedinge, kann nicht mehr bezweifelt werden (vergl. Benzoylwasserstoff im Suppl.). Das Vorhandenseyn von Blausäure im rohen Oel ist öfter, wenn auch nicht immer, die Ursache, dass mit demselben andere Zersetzungsproducte erhalten werden, als mit blausäurefreiem. Von vielen Zersetzungsproducten ist es nicht bekannt, ob sie aus reinem wie aus blausäurehaltigem Oel dargestellt werden können, diejenigen Verbindungen, welche bis jetzt allein mit rohem Bittermandelöl dargestellt sind, finden sich deshalb unter diesem Artikel aufgeführt.

Verwandlungen des Bittermandelöls. 1) Durch Sauerstoff erleidet es eine ähnliche Veränderung wie der reine Benzoylwasserstoff (vergl. im Suppl. und Bd. I, S. 748).

2) Durch Chlor. Bei Einwirkung von trockenem Chlorgas auf Bittermandelöl bilden sich Benzoylchlorid oder Benzoylwasserstoff-Benzoylchlorid; durch feuchtes Chlorgas entsteht benzoësaurer Benzoylwasserstoff.

Weiter entsteht noch die von Laurent entdeckte Stilbesilsäure, (Stilbesüberoxyd oder stilbesige Säure).

Formel des Hydrats = $2\,HO.C_{28}H_8O_5$.

Diese Säure bildet sich, wenn man die Einwirkung von Chlor auf Bittermandelöl zuletzt durch Wärme unterstützt; das Oel erstarrt dann nach dem Erkalten zu einem Brei von Benzoësäure, Benzoylchlorid, einem nicht weiter untersuchten krystallinischen Körper und Stilbesilsäure. Die ganze breiartige Masse wird nach dem Abtröpfeln auf einem Trichter mit kaltem Aether-Weingeist abgewaschen und der Rückstand in siedendem Aether gelöst; aus dieser Lösung krystallisirt die Stilbesilsäure beim freiwilligen Verdampfen in schiefen rhombischen Prismen. — Die Säure ist nicht in Wasser, wenig in Alkohol oder Aether löslich; die Lösungen röthen nicht Lackmus; die Krystalle schmelzen bei 145°; ist hierbei mit dem Erwärmen aufgehört, ehe alles geschmolzen war, so wird die Masse

Digitized by Google

beim Erkalten fest und krystallinisch; war alles geschmolzen, so bleibt sie bis fast bei mittlerer Temperatur flüssig, und erstarrt dann langsam zu einer gummiähnlichen, durchsichtigen Masse, die beim gelinden Anwärmen zu einem matten, strahligen, warzenförmigen Krystallconglomerat wird. Bei der trockenen Destillation der Stilbesilsäure erhält man eine ölige Flüssigkeit, die während des Erkaltens krystallisirt. — Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt sich aus Stilbesilsäure Kohlenoxyd, während der saure Rückstand Benzoësäure enthält (Laurent und Gerhardt). — Die Stilbesilsäure löst sich in Ammoniak, Säuren fällen sie unverändert aus der Lösung; die weingeistige ammoniakalische Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd ein in glänzenden Schuppen krystallisirendes Silbersalz: $2\,AgO.C_{28}H_8O_5$ (Laurent).

3) Durch Chlorschwefel. Wird Bittermandelöl mit Chlorschwefel zusammengebracht, so erwärmt sich die Masse heftig und es entwickelt sich Salzsäure. Wird nach 24 Stunden die ölige Masse mit wässerigem Ammoniak geschüttelt, so bilden sich drei Schichten, zu unterst scheidet sich Schwefel ab, darüber findet sich eine wässerige Salmiaklösung, und oben auf schwimmt eine ätherische Lösung von Benzoylhydrat (s. d. Art.).

4) Durch Salzsäure.

a. Bittermandelöl-Cyanwasserstoff. Von Voelckel[1]) entdeckt. Formel der Verbindung $= C_{16}H_7NO_2 = C_{14}H_6O_2.HC_2N$.

Man versetzt blausäurehaltiges Bittermandelöl mit Salzsäure und verdampft die Flüssigkeit unter 100°; bei einer gewissen Concentration scheidet sich dann die neue Verbindung als ein ölartiger Körper ab, der durch Waschen mit Wasser gereinigt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Das Oel hat ein specif. Gewicht von 1,24, ist geruchlos, in Wasser schwer löslich, in Alkohol und Aether löst es sich leicht; die wässerige Lösung schmeckt bitter, reagirt neutral. — An der Luft ist die Verbindung unveränderlich; bis 100° erwärmt fängt sie an sich zu zersetzen, und riecht dann nach Bittermandelöl; bei 170° siedet sie und zerfällt dann vollständig in Benzoylwasserstoff und Blausäure; 1 Aeq. dieser Verbindung enthält genau die Bestandtheile von 1 Aeq. Benzoylwasserstoff und 1 Aeq. Cyanwasserstoff. Mit Salzsäure erwärmt bildet sich Mandelsäure, beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht Cyankalium und Benzoylwasserstoff.

b. Mandelsäure, Bittermandelöl-Ameisensäure. Formel: $HO.C_{16}H_7O_3$. — Diese von Winckler entdeckte Verbindung bildet sich leicht, wenn Bittermandelöl-Cyanwasserstoff oder wenn blausäurehaltendes Bittermandelöl mit Salzsäure abgedampft wird, wobei, durch Einwirkung der Säure auf 1 Aeq. Cyanwasserstoff und 3 Aeq. Wasser, Salmiak entsteht, und Ameisensäure, welche mit Benzoylwasserstoff sich zu Mandelsäure (s. d. Art.) verbindet.

5) Durch Quecksilbercyanid entsteht aus Bittermandelöl ein dem Bittermandelöl-Cyanwasserstoff ähnliches Oel, von Prenleloup entdeckt, aber nicht näher untersucht. Man mischt 128 Grm. Kirschlorbeerwasser mit 1 Grm. Quecksilbercyanid und 1 Grm. concentrirter Salzsäure und verdampft die Lösung, wobei sich ein ölartiger Körper ausscheidet. Dieselbe Verbindung soll erhalten werden, wenn man 2 Thle. Bittermandelöl mit 1 Thl. Cyanquecksilber und 1 Thl. concentrirter Salz-

[1]) Annalne der Physik. Bd, 62, S. 444.

Digitized by Google

säure mengt, letztere im Kochsalzbade abdestillirt und dann den Rückstand mit Wasser behandelt, wobei das Oel zurückbleibt. Das Oel ist gelb, von 1,10 specif. Gewicht, riecht nach Bittermandelöl, löst sich in 20 Wasser, leichter in Alkohol, in jedem Verhältniss in Aether. Es erstarrt noch nicht bei — 12°, siedet bei 312°, das flüssige Destillat hat ein specif. Gewicht von 1,08 und wird beim Erkalten fest.

Durch Schütteln mit Salmiaklösung wird das Oel vollständig zersetzt, es bildet sich Bittermandelöl und ein Doppelsalz von Quecksilber und Ammoniak.

6) Durch Schwefelsäure. Sie verhält sich gegen das rohe Bittermandelöl zum Theil wie gegen reinen Benzoylwasserstoff; es entsteht Bittermandelöl-Schwefelsäure und sogenanntes Benzoylhydrat (s. d. Art. im Suppl.) Wird Bittermandelöl mit Nordhäuser Schwefelsäure gemischt, die Masse mit Wasser verdünnt und dann abgedampft, so scheidet sich auf der Oberfläche eine halbfeste Masse aus, die, aus Wasser umkrystallisirt, alle Eigenschaften der Mandelsäure zeigt, und durch concentrirte Schwefelsäure unter Entwickelung von Kohlenoxyd zerlegt wird.

7) Durch Salpetersäure erfolgt bei dem rohen Bittermandelöl langsam Oxydation, wie bei dem reinen Benzoylwasserstoff, und es bildet sich Benzoësäure.

8) Durch Ammoniak. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf rohes Bittermandelöl entstehen theils dieselben Producte wie aus reinem Benzoylwasserstoff, theils auch Körper, deren Bildung zum Theil durch die Gegenwart von Blausäure bedingt ist.

Uebergiefst man rohes Bittermandelöl mit einem gleichen Volum concentrirten kaustischen Ammoniaks, so wird dies Oel in der Ruhe nach etwa einem Monat fest. Man giefst alsdann das flüssige Ammoniak ab, löst das unveränderte Oel mit kaltem Aether auf und behandelt den Rückstand wiederholt kochend mit Aether, später eben so mit Alkohol. Die verschiedenen Krystallisationen werden nun einzeln für sich umkrystallisirt, bis man in jeder Portion bei 300facher Vergröfserung nur gleichartige Krystalle bemerkt. — Man erhält so neben wenig Hydrobenzamid (s. d. Art. im Bd. III, S. 948), Benzhydramid (Bd. I, S. 727 und im Supplement), Azobenzoyl (nach Laurent Azostilbese-Unterazotür) (Bd. I, S. 651), und Benzoylazotid (Bd. I, S. 744 und im Suppl.), und geringe Mengen anderer nicht näher untersuchter Stoffe. — Als weitere Producte der Einwirkung von Ammoniak auf rohes Bittermandelöl entstehen das Azobenzoïd (Bd. I, S. 651) und das Azobenzoïdin, beide Verbindungen von Laurent entdeckt.

Das Azobenzoïdin hat, nach Laurent, die Formel $= C_{84} H_{33} N_5$. — Demnach wäre es isomer mit dem Azobenzoïd und dem Azobenzoïlid nach der älteren Formel; es frägt sich, ob bei neueren Untersuchungen sich nicht auch für das Azobenzoïdin wie für das Azobenzoïd eine andere Zusammensetzung ergeben würde.

Das Azobenzoïdin wird erhalten, wenn man das bei der Rectification von rohem Bittermandelöl gewonnene erste blausäurereiche Destillat, in einem Kolben mit breitem Boden mit 1 Vol. Ammoniak mischt; nach 8 Tagen ist die Masse fest. Zuerst mit kaltem Aether ausgewaschen, dann mit Aether ausgekocht, erhält man beim Erkalten und Verdampfen der letzten Lösung glänzende Krystalle, schiefe Prismen mit rectangulärer Grundfläche; diese Krystalle von Azobenzoïdin sind farblos, durchsichtig, in Alkohol schwer löslich, löslicher in Aether. Sie schmelzen in der Wärme,

die Masse bleibt aber dann beim Erkalten durchsichtig. Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen das Azobenzoïdin in der Wärme.

Das Benzamil, ein hierher gehörendes Product, ist auch von Laurent entdeckt. Seine Formel ist: $C_{28} H_{10} N O_2$.

Laurent erhielt es, indem er rohes Bittermandelöl, mit Kali versetzt, destillirte, und als zwei Drittel abdestillirt waren, den Rückstand in Aether-Weingeist gelöst, mit Ammoniakgas behandelte. Es bildete sich ein weifser Niederschlag, welcher mit viel Aether ausgekocht wurde; die erkaltete Lösung war voll feiner Krystallnadeln, am Boden aber setzte sich ein feines weifses krystallinisches Pulver ab, das Benzamil. Es ist in Alkohol fast unlöslich, selbst in Aether schwer löslich, es schmilzt bei 170°, beim Erkalten wird es, aber erst bei gewöhnlicher Temperatur, fest und krystallinisch; bei der trockenen Destillation bildet sich ein in Aether leicht löslicher Körper. Eine weingeistige Kalilösung zersetzt das Benzamil beim Kochen, wobei eine krystallinische Substanz sich bildet.

9) Durch Schwefelammonium. Bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf rohes Bittermandelöl bildet sich Benzoylsulfhydrat, und Sulfazobenzoylwasserstoff (s. Benzoylwasserstoff, Verwandlungen, im Supplement). Aufserdem bildet sich aber noch Azobenzoylschwefelwasserstoff, nach Berzelius: Stickstoffpikramyl mit Schwefelpikramyl. Von Laurent entdeckt.

Formel: $C_{42} H_{18} N_2 S_3$ (Laurent).

oder: $C_{56} H_{24} N_3 S_4$ (Berzelius).

Werden gleiche Volume Ammoniak, Schwefelammonium und Bittermandelöl mit einander geschüttelt, so wird die Masse nach längerer Zeit fest; sie wird darauf mit kaltem Aether gewaschen, und dann mit kochendem Aether behandelt, aus welcher Lösung sich der Azobenzoylschwefelwasserstoff als ein weifses Pulver abscheidet; unter dem Mikroskop erkennt man rhombische Tafeln. Die Krystalle sind geruchlos, in Alkohol unlöslich, in Aether etwas löslich. Durch Schmelzen erhält man eine auch beim Erkalten durchsichtig bleibende Masse. Trockene Destillation zersetzt die Verbindung unter Ammoniakentwickelung; Salzsäure zerlegt sie nicht; durch Schwefelsäure wird sie gelb, und in der Wärme mit dunkler Rosenfarbe gelöst; Salpetersäure verwandelt die Verbindung in einen ölartigen, beim Erkalten krystallisirenden Körper. Es muss eine weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben, uns über die wahre Zusammensetzung und Constitution dieser Verbindung aufzuklären.

Das Stilbazid[1]) ist ein anderer von Laurent entdeckter Körper, der durch Einwirkung von Ammoniak auf die letzten Portionen des Destillats von Bittermandelöl entsteht. Zusammensetzung $= C_{28} H_{10} N O_2$; über seine Eigenschaften und seine Entstehungsweise, ob es durch Einwirkung des Ammoniaks auf Bittermandelöl oder auf Benzoin entstehe, ist nichts bekannt.

Laurent giebt an, dass bei Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf Bittermandelöl noch verschiedene neue Verbindungen entstehen, die aber nicht rein darzustellen sind, da sie schon bei Einwirkung gewöhnlicher Lösungsmittel sich fortwährend verändern.

10) Durch Kohlensulfid und Ammoniak. Rohes oder blausäurefreies Bittermandelöl mit Schwefelkohlenstoff und Ammoniak gemengt,

[1]) Comptes rendus de l'académie, T. XIX, pag. 572.

Digitized by Google

giebt einen krystallinischen Körper, das Benzoylsulfocyanid, welches die Elemente von 1 Aeq. Benzoyl = $C_{14}H_5$ und 1 Aeq. Sulfocyan = $C_2NS_2$ enthält = $C_{16}H_5NS_2$ (s. d. Art. Benzoylsulfocyanid im Supplement).

11) Durch Kali verwandelt sich das rohe wie das reine Oel in Benzoësäure. Bei Einwirkung von Kalilauge auf rohes Bittermandelöl bildet sich aber zugleich Benzoin, schneller bei Anwendung einer alkoholischen Kalilösung oder einer schwachen weingeistigen Cyankaliumlösung (s. d. Art. Benzoin Bd. I, S. 739).

12) Durch Baryt- und Kalkwasser wird gelöstes rohes Bittermandelöl in der Wärme auch in Benzoin verwandelt (Bd. I, S. 740).

13) Durch Kalihydrat und Blausäure. Bei Einwirkung einer weingeistigen Kalilösung auf ein Gemenge von Blausäure und Bittermandelöl entsteht ein weifser flockiger Körper, Benzoylwasserstoff-Cyanbenzoylcyanwasserstoff, (Benzhydrocyanid nach Gerhardt, Benzenoxycyanür nach Laurent) von Zinin entdeckt (s. Bd. I, S. 741). — Gregory fand denselben Körper in einem Gemenge von Kalilauge und rohem Bittermandelöl, welches 10 Jahre gestanden hatte.

In den Reactionen hat dieser Körper viel Aehnlichkeit mit dem von Laurent entdeckten Benzimid (s. Bd. I, S. 730) (Zinin), die Analyse beider Körper hat aber zu verschiedene Resultate gegeben, als dass man (mit Laurent und Gerhardt)[1]) beide Verbindungen ohne Weiteres für identisch halten kann, Zinin fand nämlich 78,4 Kohlenstoff, 5,1 Wasserstoff und 7,8 Stickstoff. Laurent fand im Benzimid, welches (nach der jetzigen Ansicht von L. u. G.) vielleicht sehr unrein gewesen ist, 74,8 Kohlenstoff, 4,9 Wasserstoff und 13,2 Stickstoff. *Fe.*

## Bittermandelöl-Cyanwasserstoff s. Bittermandelöl S. 554.

## Bittermandelöl-Ameisensäure, syn. mit Mandelsäure.

## Bittermandelölcamphor, syn. mit Benzoin.

## Bittersäure, syn. mit Trinitrophenylsäure, s. Phenylsäure.

## Biuret[2]).

Ein indifferenter Körper. Zersetzungsproduct des reinen wie des salpetersauren Harnstoffs. Von Wiedemann 1847 entdeckt.

Formel des wasserhaltenden Biurets: $C_4H_5N_3O_4 + 2HO$.

Formel des trockenen Biurets: $C_4H_5N_3O_4$

Während der Harnstoff die Elemente von 1 Aeq. Cyansäurehydrat ($C_2HNO_2$) und 1 Aeq. Ammoniak ($NH_3$) enthält, so enthält diese Verbindung in wasesr freiem Zustande die Elemente von 2 Aeq. Cyansäurehydrat und 1 Aeq. Ammoniak. Oder wenn man von der Zusammensetzung des Harnstoffs nach Berzelius ausgeht, so enthält das Biuret die Elemente von 2 Aeq.

---

[1]) Comptes rendus des trav. de chim. par Laur. et Gerh. Avril 1850, pag. 116.

[2]) Annalen der Physik, Bd. LXXIV, S. 67, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 324. Journal für prakt. Chem. Bd. XLIII, S. 271. Pharm. Centralbl. für 1848, S. 278.

Digitized by Google

Urenoxyd ($C_4H_2.N_2O_4$) und 1 Aeq. Ammoniak ($NH_3$). (Vergl. Bd. III, S. 805.)

Wird Harnstoff einige Zeit auf 150 bis 170° erhitzt, so entwickelt sich bald Ammoniak, kohlensaures Ammoniak und Wasser; später scheidet sich die von Liebig und Wöhler durch langsame Destillation von Harnstoff erhaltene zu der Mellongruppe gehörende Verbindung (Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. IV, S. 372) aus. Wird die zersetzte Masse mit Wasser ausgezogen, und die Lösung mit essigsaurem Blei gefällt, so schlägt sich Cyanursäure und die von Liebig und Wöhler entdeckte Verbindung nieder; man filtrirt, fällt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und dampft die vom Schwefelblei befreite Flüssigkeit ein, worauf aus der Lauge das Biuret in körnigen Krystallen anschiefst, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Wenn man salpetersauren Harnstoff durch Erhitzen bei 150° zersetzt, und aus der gelösten Salzmasse die Cyanursäure mit essigsaurem Blei abscheidet, das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff fällt, so krystallisirt aus dem Filtrat beim Abdampfen das Biuret vor dem salpetersauren Ammoniak.

Das Biuret krystallisirt in weifsen körnigen Krystallen, es ist selbst in kaltem Wasser leicht löslich, in der Siedhitze nimmt die Löslichkeit bedeutend zu, aus der wässerigen Lösung krystallisirt, enthalten die Krystalle 2 Aeq. Wasser, welche an trockener Luft und bei 100° fortgehen. Alkohol löst das Biuret leicht auf, es krystallisirt aus dieser Lösung wasserfrei in langen Blättchen.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Biuret in der Kälte ohne zersetzt zu werden, nach Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Baryt scheidet es sich unverändert ab. Gewöhnliche Salpetersäure löst es selbst in der Siedhitze ohne Zersetzung, rauchende Salpetersäure dagegen zersetzt es. Besonders leicht zu erkennen ist das Biuret, selbst wenn es in geringer Menge vorhanden ist, durch seine Reaction gegen eine kalische Kupferoxydlösung; versetzt man nämlich die Lösung von Biuret mit einer Lösung von Kupferoxyd und etwas überschüssigem Kali, so wird die Flüssigkeit roth; wird diese Flüssigkeit fast bis zur Trockne verdampft, so erhält man kleine rothe Krystalle, welche aber schwer zu reinigen sind. Die gleiche Reaction, wie bei Kupferlösung mit Zusatz von Kali, erhält man bei Anwendung von ammoniakalischer Kupferoxydlösung, jedoch ist die Reaction dann nur bei gröfseren Mengen von Biuret deutlich, weil die rothe Farbe des Zersetzungsproductes leicht durch die blaue der Kupferlösung verdeckt wird.— Die wässerige Lösung von Biuret wird weder durch essigsaures Bleioxyd, noch durch salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak, noch von Gerbsäure oder Gallussäure gefällt, ebenso wenig wie mit Säuren scheint sie sich mit Basen zu verbinden.

*Fe.*

Bixin[1]) nennt Preifser einen Stoff, den er aus dem Orleans (s. d.) (von *Bixa orellana*) dargestellt haben will, da man aber nicht weifs, was in Preifser's Arbeit über Farbstoffe Factum und was unrichtig ist,

---

[1]) Journal de Pharmacie et de Chimie, 3me sér. Mars & Avril 1844, der Annalen der Chem. u. Pharm. LII, 382., Journal für prakt. Chemie, XXXII, S, 157., Pharm. Centralbl. für 1844, S. 392.

Digitized by Google

so darf man auch seine Angaben über das Bixin nur mit Vorsicht und selbst mit Misstrauen aufnehmen.

Preifser giebt an, dass reine Stücke von Orleans mit kohlensaurem Natron behandelt, dass die rothbraune Lösung mit basisch salpetersaurem Bleioxyd (von ihm als Bleioxydhydrat bezeichnet) gefällt, darauf der Niederschlag in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt worden sei; dabei soll eine farblose Lösung erhalten seyn, die beim Abdampfen das Bixin in kleinen nadelförmigen, schwach gelblichen Krystallen von bitterem Geschmack absetzte. Das Bixin ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, durch Schwefelsäure oder Salpetersäure wird es gelb, durch Chromsäure orangegelb gefärbt; in der Hitze ist es flüchtig. Unter Einwirkung von Ammoniak und Luft (und Wasser) geht es, nach Preifser, in Bixeïn über, welches der rothe Farbstoff des Orleans seyn soll. Das reine Bixeïn ist ein dunkel rothbraunes Pulver, es wird durch Schwefelsäure blau, hat schwach saure Eigenschaften, verbindet sich mit Bleioxyd und Alkalien (Preifser). Die Farbstoffe des Orleans verdienen eine zuverlässerige Untersuchung, da keine der Angaben von Preifser über die Farbstoffe der Cochenille, der Anchusa, des Sandelholzes u. s. w. durch die nachfolgenden Untersuchungen von Arppe, de la Rue, Bolley und Wydler Bestätigung gefunden hat[1]). *Fe.*

Blanchinin nennt Mell ein aus der *China blanca* dargestelltes Alkaloid, dessen Existenz auf weitere Bestätigung wartet. *Wp.*

Blattgold, *Feuille d'or, leaf or beaten gold.* Die Verwandlung von Gold und Silber in sehr feine Blättchen, sowie auch des Kupfers und der verschiedenen Legirungen von Kupfer und Zink und Zinn geschieht von den sogenannten Kupferschlägern bei allen diesen Metallen und Legirungen in ziemlich gleicher Weise. Man gieſst dieselben in flache Streifen oder Zainen, glüht dieselben und walzt sie unter öfterem Ausglühen zu Streifen von etwa $^1/_2$ Linie Dicke und 1 Zoll Breite, zerschneidet diese alsdann in $1^1/_2$ Zoll lange Stücke, legt 24 davon auf einander und schmiedet sie auf einem glatten Amboſs mit flachem Hammer zu quadratischen Platten von 2 Zoll Seitenlänge aus. Hierauf werden dieselben zwischen doppelte Lagen von Kalbsfellpergament gelegt, das mit Talkpulver eingerieben ist. Der dadurch gebildete 56 Goldblättchen enthaltende Stoſs wird oben und unten mit etwa 20 Pergamentblättern von 4 Zoll Seitenfläche bedeckt, zwischen ein Paar Pergamentsteifen gewissermaafsen in Kreuzband gepackt, auf eine geschliffene Marmorplatte gelegt und mit polirten Hämmern von convexer Stirnfläche und 5—14 Pfund Schwere bei 2—4 Zoll Durchmesser bearbeitet. Der schwerste Hammer findet zuletzt Anwendung. Von Zeit zu Zeit wird nachgesehen, ob alle Blättchen gleichmäſsig bearbeitet, nicht zerrissen sind und die Gröſse der Pergamentzwischenlagen erreicht haben. Die einzelnen Blättchen werden alsdann in vier gleiche Theile zerschnitten, von neuem einzeln zwischen Pergament gepackt und wie vorher geschlagen, indem man nur die Hälfte, also die doppelte Anzahl wie früher, in ein Packet zusammen nimmt. Haben sie auch hier sich bis an den Rand der Zwischenlagen ausgestrekt, so nimmt man sie aus diesen und ersetzt dieselben, nachdem man wieder jedes Goldblättchen mit einem dünnen geraden Messer auf einem mit Le-

[1]) Vergl. besonders Annal. der Chem. u. Pharm. LXXII, S. 131.

Digitized by Google

der überzogenen Kissen geviertheilt hat, durch Goldschlägerhaut (s. Bd. III, S. 676), und fährt wie vorher mit dem Schlagen fort, legt öfter um und vollendet so die Arbeit. Die Blättchen werden dann zwischen mit Talk geglättetes braunrothes Papier gelegt, was durch Reflex die Farbe erhöht.

Der Abfall, die zerrissenen Blättchen u. s. w. werden mit Honig zerrieben als Malergold (s. Bd. V, S. 73) verkauft, oder die stärkeren auch wohl wieder eingeschmolzen. Er beträgt auch bei guter Arbeit immer etwa die Hälfte der angewandten Menge. Zu den feinsten Blättchen muss reines Gold genommen werden, um jedoch verschieden farbiges, grünes, rothes Gold auflegen zu können, werden auch Silber- und Kupferlegirungen in üblicher Weise geschlagen.

Mit Gold plattirte Silberblättchen verfertigt man, indem auf dünne Silberplatten noch dünnere Goldplatten heifs aufgewalzt und diese dann wie reines Gold ausgeschlagen werden. Man nennt sie Franzgold.

*V.*

Blattgold, unechtes, Goldschaum, Dutch-Gold. Kupferreiche Zinklegirungen, etwa 11 Thle. Kupfer auf 2 Thle. Zink dienen zur Anfertigung von feinen goldähnlich aussehenden, sehr dünnen Blättchen, die wie das echte Blattgold zur Vergoldung durch Aufkleben benutzt werden. Die Abfälle davon dienen zur Darstellung von sogenanntem Bronzepulver. *V.*

Blattsilber, *Feuille d'argent*, *leaf-silver*, wird gewöhnlich aus reinem Silber gefertigt. Die Legirungen sind nicht dehnbar genug. Da aber das Silber sehr leicht anläuft, so verwendet man jetzt haufig dünn geschlagene Platinafolie, die zwar nicht ganz so dünn hergestellt werden kann, auch eine minder schöne Farbe als das reine Silber besitzt, aber metallisch blank bleibt. *V.*

Blattsilber, unechtes. Hierzu wird eine Legirung aus Zinn und Zink verwendet, wobei es vor allem auf die Reinheit des letzteren ankommt, da sonst die Legirung nicht dehnbar genug ist.

*V.*

Blau, Berliner natürliches wird sowohl das krystallisirte wie das erdige phosphorsaure Eisenoxyduloxydhydrat: $6\,(3\,FeO.PO_5 + 8HO) + Fe_2O_3 . 3\,PO_5 + 8HO$ (Blaueisenerz, Vivianit, Blaueisenerde) genannt. *V.*

Blauholz s. Campecheholz.

*Blei, *Plomb-Lead* (Saturn) Aeq. Gew. = 1294,498 Berzelius. Nach einer neueren Untersuchung von Regnault[1]) ist die specif. Wärme des Bleies = 0,03065. Rudberg[2]) bestimmte den Schmelzpunkt zu 326°, Person[3]) früher zu 332°, später nimmt er ihn zu 334° an und fand die specif. Wärme = 0,0308. Edm. Becquerel[4]) giebt das Leitungsver-

[1]) Regnault, Ann. d. Chim. et de Phys. [3] T. 26, p. 268. u. Pharm. Cent. 1849. S. 614.

[2]) Rudberg, Annalen der Physik, Bd. 71, pag. 460.

[3]) Person, Annalen der Physik, Bd. 70, S. 300 u. 302 u. Ann. d. Chim. et de Phys. [3] T. 24. pag. 129.

[4]) Becquerel, Annalen der Physik, Bd. 70, S. 243.

Digitized by Google

mögen des reinen Bleies zu, 8,245 an, ausgeglühten Silberdraht von gleichem Durchmessers = 100 gesetzt. Hausmann[1]) fand reines Blei nur in Octaedern krystallisirt.

Das Blei ist in neuerer Zeit mehrfach in der Asche von Menschenblut gefunden worden: 1838 von Devergie und Hervy, ebenso von Barse, Legrippe, Chevallier, endlich fand Millon[2]) 1—5 Thle. Blei in 100 Thln. des unlöslichen Rückstandes, welchen er bei Abdampfung und Calcinirung der nach der Coagulation von Blut erhaltenen Flüssigkeit zurückbehielt. Das Blut rührte von Soldaten her, die sich metallener Kochgeschirre bedienten. In den Blutkügelchen soll nach demselben eine noch gröfsere Menge dieses Metalls enthalten seyn. 1000 Grm. Blutkuchen hinterliefsen 0,083 Grm. eines Gemisches von Kupfer und Blei, 1000 Grm. Serum aber nur 0,003 Grm. Melsens vermochte diese Metalle nicht darin zu entdecken. Will[3]) und Keller fanden Blei in mehreren Mineralwässern, Malaguti, Durocher und Sarzeaud[4]) in dem Meerwasser und in der Asche von Fucusarten.

Tromsdorff und Hermann in Erfurt haben gezeigt, dass wenn man schwefelsaures Bleioxyd, welches sehr vielfach als Nebenproduct gewonnen wird, mit einer Kochsalzlösung zu Brei anrührt und Zinkstücke hineinstellt, metallisches Blei in feinvertheiltem Zustand erhalten wird. Bolley[5]) empfiehlt das schwefelsaure Bleioxyd nur mit Wasser angerührt etwa Zolldick auf eine Zinkplatte zu streichen, darauf noch eine Zinkplatte zu legen und diese etwas geneigt in ein Gefäfs mit fast gesättigter Kochsalzlösung einzutauchen. Die Zersetzung pflegt in 3—10 Tagen vollendet zu seyn. Die sich bildenden Zinksalze senken sich bei dieser Anordnung von selbst in die unterstehende Kochsalzlösung. Darauf taucht man das zwischen den Platten liegende Blei mehrmals in frisches heifses Wasser. So ausgewaschen bildet es eine weiche schwammige Masse, die Eindrücke mit dem Finger und leicht Metallglanz annimmt. Unter einer starken Presse lässt es sich zu festen biegsamen Bleitafeln zusammenpressen. Presst man es zwischen gravirten Stempeln, so füllt es die Vertiefungen leicht ganz genau aus und man erhält scharfe Abdrücke. Aber es bleiben sehr leicht Theilchen in der Matrize sitzen und wenn man sie in Kupferlösung bringt, um Kupfer galvanisch darauf niederzuschlagen, so dringt dies in die oft noch bleibenden feinen Poren ein und lässt sich nicht ablösen.

Zur Bleiweifsfabrikation würde sich solches schwammiges Blei sehr gut eignen; da es, nicht fest zusammengepresst an der Luft liegend, sich durch die ganze Masse hindurch schon nach einigen Tagen in Suboxyd und kohlensaures Bleioxyd verwandelt. Die durch starkes Zusammenpressen dargestellten Platten erhalten sich biegsam wie gewalztes Blei, die nur einem mäfsigen Druck ausgesetzten werden nach einiger Zeit durch Oxydation der einzelnen Theilchen, welche sich nicht vollkommen berühren, spröde und verlieren den Zusammenhang. Als Bolley ein solches wenig gepresstes Stück einmal mit einem öligen Tuche abgewischt zur Seite legte, fand er, dass es nach 10 Minuten von selbst so heifs geworden war, dass es nicht mehr in der Hand gehalten werden konnte.

---

[1]) Hausmann, Abh. d. Gesell. d. Wiss. zu Göttingen IV.
[2]) Millon, Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. 23. p. 508. u. 372.
[3]) Will, Ann. der Chemie, Bd. 61, S. 192.
[4]) Malaguti, Annal. der Chemie, Bd. 76, S. 221.
[5]) Dingler's, polyt. Journ. Bd. 116, S. 358.



Digitized by Google

Er schreibt dies der freiwilligen Verbrennung zu Suboxyd zu. Die Masse ist dadurch pulverisirbar geworden, Quecksilber löst daraus nichts auf und beim Erhitzen in einer Glasröhre zerfällt sie in gelbes Bleioxyd und metallisches Blei.

Schnedermann[1]) schlägt vor, das schwefelsaure Blei zu Metall zu reduciren, indem man 24 Thle. derselben mit 16 Thln. Kreide, 3—4 Thln. Kohlen und 9 Thln. Flussspath mengt und eine Stunde lang in einem Tiegel heftig glüht. Nach dem Erkalten findet man einen Bleikönig und einige Bleikörner in der Schlacke, die durch Verwaschen leicht daraus noch gewonnen werden.

Um galvanische Niederschläge auf anderen Metallen, namentlich Eisen, hervorzubringen, pflegt man Glätte in Aetzkali aufzulösen. Es ist dabei eine zu grofse Concentration der Flüssigkeit zu vermeiden und ein schwacher galvanischer Strom anzuwenden, sonst fällt das Blei pulverförnig nieder und haftet nicht an den Oberflächen, Elsner[2]).

Um die bei der Bleiarbeit aus den Oefen entweichenden Bleidämpfe zu verdichten, empfehlen sowohl Richardson wie Young[3]) Wasserdämpfe oder einen künstlichen Regen in die Schornsteine gelangen zu lassen.

*V.*

*Blei, Bestimmung und Trennung desselben von anderen Metallen. Nach Fresenius und Haidlen lässt sich das Blei von manchen Metallen z. B. Cadmium und Quecksilber sehr gut trennen, wenn man die Auflösungen mit Cyankalium im Ueberschuss versetzt und erhitzt. Das Blei wird vollständig abgeschieden und es ist daher diese Methode zur Trennung aller Metalle, deren Cyanverbindungen in einem Ueberschuss von Cyankalium löslich sind, sehr anwendbar.

Hat man das Blei von Metallen zu trennen, deren Chloride in der Wärme leicht flüchtig sind, so kann man dieselben, falls sie in Lösung vorhanden, durch Schwefelwasserstoffgas niederschlagen, die getrockneten Schwefelmetalle wiegen, in einer Kugelröhre unter einem Strome trockenen Chlorgases erhitzen, wobei Chlorschwefel und die flüchtigen Chloride entweichen, Chlorblei aber zurückbleibt. Hat man solche Gemenge von den flüchtigen Chloriden oder den Oxyden derselben Metalle im festen Zustande, so kann man sie dadurch leicht von einander trennen, dass man dieselben in einem Porcellantiegel mit ungefähr der fünffachen Menge Chlorammonium gemengt erhitzt, nachdem man durch einen Platindeckel mit der concaven Seite nach unten den Tiegel bedeckt und ein Stückchen Salmiak oben auf denselben gelegt hat. Sobald alles Flüchtige durch die Hitze ausgetrieben ist, mengt man noch einmal ebenso viel Chlorammonium mit dem Rückstand und verfährt wie vorher. Setzt man darauf noch einmal Chlorammonium zu, so wird man gewöhnlich finden, dass kein Gewichtsverlust mehr beim Erhitzen entsteht, dass also alle flüchtigen Chloride entfernt sind. Von den Metallen, deren Schwefelverbindungen in Schwefelalkalien leicht löslich sind, kann man das Blei trennen, indem man den durch Schwefelammonium entstandenen Niederschlag längere Zeit mit einem Ueberschuss von Schwefelammonium digerirt, da das Schwefelblei darin völlig unlöslich ist. Chapmann[4]) empfiehlt, um

---

[1]) Dingler's, polyt. Journ. Bd. 115, S. 440.
[2]) Dingler's, polyt. Journ. Bd. 89, S. 29.
[3]) Dingler's, polyt. Journ. Bd. 112, S. 205. u. 206.
[4]) Beitr. zur Erweit. der Probirkunst 1849.

Digitized by Google

kleine Mengen von Blei in Wismuth zu entdecken, das vor dem Löthrohr mit Soda und Borax geschmolzene Metallkorn (um Zink und Eisen zu entfernen) auf befeuchtetes basiches Wismuthoxyd zu legen, wodurch, wenn Blei vorhanden, baumförmige Auswüchse von reducirtem Wismuth gebildet werden. Plattner hat eine von ihm entdeckte Methode für Hüttenproben beschrieben, wonach man Kupfer, Nikel, Kobalt und Eisen von Wismuth und Blei in Erzproben durch Verwandlung ersterer Metalle in Arsenverbindungen trennen, das Blei und Wismuth metallisch abscheiden kann.

Es sind zwei Bestimmungsmethoden vermittelst titrirter Lösungen für das Blei vorgeschlagen worden. Die erstere ist der von Pelouze für das Kupfer ersonnenen durch Anwendung einer titriten Lösung von krystallisirtem Schwefelnatrium nachgebildet. Fl. Domonte [1]) lässt zu diesem Zwecke das Blei in Salpetersäure lösen, mit überschüssigem Aetzkali bis zur Wiederauflösung des anfangs niederfallenden Bleioxydes erwärmen und durch Zusatz einer titrirten Schwefelnatriumlösung, bis kein Niederschlag mehr entsteht, die Bestimmung vollenden. Zinn und Antimon, sowie Arsen, stören das Resultat des Verfahrens nicht, weil, wenn sie in viel Aetzkali gelöst sind, sie durch Schwefelnatrium nicht gefällt werden. Zink wird erst dann gefällt, wenn alles Blei niedergeschlagen ist; sobald daher der weifse Niederschlag von Schwefelzink sich zu bilden beginnt, hat man schon einen Ueberschuss der Probeflüssigkeit zugesetzt. Wenn Kupfer vorhanden, so ist die Probe, welche überhaupt nur bis auf $^1/_{100}$ genaue Bestimmungen zulässt, noch ungenauer, auch wenn man nach Domonte's Vorschrift erst das Kupfer bestimmt und dafür den erforderlichen Mehrverbrauch der Probeflüssigkeit berechnet. Wismuth und Silber hindern die Anwendbarkeit der Methode. Eisen u. s. w., da das Oxyd in Kali unlöslich ist, kann vorher abgegossen werden und ist ohne Einfluss.

Weit besser ist Marguerite's Vorschlag, als Titrirflüssigkeit eine alkalische Lösung von übermangansaurem Kali anzuwenden, wodurch beim Kochen Bleisuperoxyd aus Bleioxydlösungen gefällt wird. Die stattfindende Reaction lässt sich durch die Formel: $3\,PbO + Mn_2O_7 = 3\,PbO_2 + 2\,MnO_2$ ausdrücken. Man löst das Blei ebenfalls in Salpetersäure, dann in einem grofsen Ueberschuss von Aetzkali und setzt von der Lösung des mineralischen Chamäleons so lange der fortwährend siedend erhaltenen Flüssigkeit zu, bis diese eine grüne Farbe anzunehmen beginnt. Diese wird durch anhaltendes Kochen noch verschwinden, weil das mangansaure Kali in sehr verdünnten Lösungen nur langsam das Bleioxyd höher oxydirt. Sobald die grüne Färbung nicht mehr verschwindet, ist bereits ein kleiner Ueberschuss zugesetzt. Alle in Kalilauge unlöslichen Oxyde hindern selbstverständlich die Operationen nicht, und von den löslichen ist Bleioxyd das einzige, welches durch kochende concentrirte Salpetersäure nicht schon auf den höchsten Oxydationsgrad gebracht wird. Nur von organischen Materien muss man die Lösung frei wissen.

*V.*

*Bleichlorür, einfach-basiches: PbCl.PbO. Nach Pattinson lässt sich im Grofsen einfach basisches Chlorblei vortheilhaft darstellen, wenn man feingepulverten Bleiglanz mit concentrirter Salzsäure in der Wärme behandelt. Es entweicht Schwefelwasserstoff, welches er

[1]) Comptes rendus, 1846, Nr. 20.



Digitized by Google

in einem grofsen Gasometer von Gutta percha auffängt und zur Bildung von Schwefelsaure verwendet, indem er es in den gewöhnlichen Bleikammern verbrennt. Man lässt die Flüssigkeit auf dem ungelösten Rückstand vollständig erkalten, gieſst sie ab, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser, um die leicht löslichen Chlorverbindungen des Kupfers und Eisens auszuziehen, und trägt ihn in einen Kessel mit siedendem Wasser allmälig ein. Da er zum gröfsten Theile aus Chlorblei besteht, welches in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich ist, so bleibt nur die Bergart, fast stets vorhandenes Chlorsilber und etwa unzersetztes Schwefelblei zurück. Unter Zusatz von Kalk schmilzt man diesen Rückstand und gewinnt ein etwas bleihaltiges Silber selbst aus Bleierzen, die so arm an Silber sind, dass sie weder durch das gewöhnliche Abtreiben, noch durch Pattinson's Concentrationsprocess (s. Silber) nutzbringend zu Gute gemacht werden können. In die heifse, klare Lösung von Chlorblei wird sehr dünnner Kalkbrei gegossen, der so viel Kalk enthält, dass dadurch nur die Halfte des Chlors aufgenommen werden kann. Es entsteht sogleich der Niederschlag von einfach- basischem Chlorblei, das mit Nutzen als Ersatz für Bleiweifs in der Malerei angewendet wird. Es deckt mit Oel angerieben gut und färbt sich im Dunkeln nicht leichter gelb als Bleiweifs. Auch durch Spuren von Schwefelwasserstoff in der Luft wird es nicht leichter als Bleiweifs verändert. *V.*

Bleichlorür mit essigsaurem Bleioxyd: $PbCl + 5(PbO.\bar{A}) + 15\,HO$. Man erhält, nach Poggiale[1]), diese Verbindung, wenn die heifsen wässerigen Lösungen beider Salze mit einander gemengt zur Krystallisation eingedampft werden. Sie bildet glänzende farblose Krystalle, welche an der Luft leicht verwittern, sich in wenig Wasser lösen, durch Uebergieſsen mit Weingeist zersetzt werden. *V.*

*Bleicyanür, basisches: $PbCy.PbO + HO$. Man erhält diese Verbindung, nach Kugler[2]), wenn basisch essigsaures Bleioxyd durch Bleisäure unter Zusatz von Ammoniak gefällt wird, als gelblich weifsen Niederschlag, der beim Erhitzen an der Luft leicht verglimmt und reines Bleioxyd hinterlässt. Anfangs entwickelt sich Cyan.

*V.*

*Bleijodür. Boudet[3]) hat nachgewiesen, dass, wenn man essigsaures Blei mit Jodkalium fällt, stets Kaliumbleijodür gebildet wird und ein Theil des Bleijodür hierdurch in Auflösung erhalten und verloren wird. Wendet man dagegen salpetersaures Bleioxyd an, so bildet sich kein lösliches Doppelsalz. Huraut[4]) empfiehlt aufserdem Jodcalcium oder Eisenjodür als Fällungsmittel.

Bleijodür, basisches. Kühne[5]) konnte durch Fällung von basisch essigsaurem Bleioxyd nur einen nach der Formel: $PbI.PbO + HO$ zusammengesetzten Niederschlag erhalten, der seinen Wassergehalt bei 100° verlor, im Gegensatz zu den Angaben Denot's. Nach Kühne kann aber das zweifach- basische Jodblei: $PbI.2\,PbO + HO$ dennoch darge-

---

[1]) Comptes rendus, XX, 1180.
[2]) Ann. der Chem. Bd. 66, S. 63.
[3]) Pharmac. Centr. 1847, S. 559.
[4]) Ebendas. 1849, S. 671.
[5]) Ebendas. 1847, S. 593.

Digitized by Google

stellt werden, wenn man geschlämmtes Bleioxyd mit gesättigten Lösungen von Jodblei so lange kocht, als noch das Gewicht des unlöslichen Pulvers zunimmt. Er giebt ferner an, dass durch Behandlung von siedender Jodbleilösung mit kaustischem Ammoniak ein basisches Jodür entstehe, dessen Zusammensetzung durch die Formel: $PbI.3PbO+2HO$ ausgedrückt werde und leugnet die Existenz des fünffach basischen Salzes.

Nach Jaunnes soll man eine blaue Verbindung erhalten, wenn Bleioxyd mit alkoholischer Jodlösung übergossen, ganz wenig Bleizucker zugesetzt und das Gemisch digerirt wird, bis die blaue Verbindung gebildet ist.

Nach demselben Chemiker bildet sich eine der Formel $(PbI.2PbO)+PbO.Pb_2O_3$ entsprechend zusammengesetzte weinroth gefärbte Verbindung, wenn frischgefälltes Bleioxydhydrat mit $^1/_4$ seines Gewichtes Jod feucht zusammengerieben wird, worauf man so lange mit Wasser kocht als noch Joddämpfe den Wasserdämpfen folgen. Getrocknet und erhitzt entweicht etwas Sauerstoff und die Verbindung $PbI.5PbO$ bleibt zurück mit gelber Farbe.

Jodbleiammoniak: $PbI+NH_3$, bildet sich, wenn über fein zerriebenes Jodblei lange Zeit Ammoniak geleitet, oder das Pulver kalt mit Salmiakgeist digerirt wird. Das weifse Pulver verliert von selbst in der Luft seinen Ammoniakgehalt, beim Erwärmen selbst in einer Atmosphäre von Ammoniakgas.

Jodblei-Chlorammonium: $2PbI+3NH_4Cl$, erhält man, nach Völkel, durch Fällung einer siedenden Lösung von Jodkalium und Salmiak mit Bleizucker, wovon aber kein Ueberschuss zugesetzt werden darf. Beim Erkalten krystallisirt das Doppelsalz in gelben glänzenden feinen Nadeln. Durch reines Wasser wird es zerlegt, indem sich zuerst Salmiak löst. Auch wenn man Jodblei in siedende Salmiaklösung einträgt, entsteht dasselbe Salz. *V.*

*Bleioxyd. Nach Joule und Playfair[1]) ist das specif. Gew. 9,363, die kub. Ausdehnung bei einer Erwärmung von 0—100°, 0,00795. Leblanc[2]) hat bewiesen, dass die Verschiedenheit in der Farbe der Bleiglätte nicht von einer verschiedenen Zusammensetzung, sondern von einem verschiedenen Zustand in Betreff der Dichtigkeit u. s. w. herrührt. Das specif. Gewicht der rothen Glätte ist gröfser als das der langsam erkalteten, krystallinischen gelben. Erstere liefert kein Sauerstoffgas beim Erhitzen, hinterlässt bei vorsichtiger Behandlung mit Salpetersäure kein Bleisuperoxyd und kann durch Umschmelzen und rasches Erkalten in die gelbe Modification verwandelt werden.

Bley's[3]) Angabe, dass durch gelindes Glühen von salpetersaurem Bleioxyd eine Verbindung von der Zusammensetzung: $2PbO+N$ erhalten werde, hat Stammer[4]) nicht richtig gefunden, es bleibt ein Gemenge von Bleioxyd und Mennige mit schmutzig gelbrother Farbe.

Calvert[5]) giebt an, dass nach Sättigung von ätzender Natronlauge von 1,42—1,48 specif. Gew. mit Bleioxydhydrat sich beim Erkalten ein

---

[1]) Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1847/48, S. 58.
[2]) Journ. de Pharm. et de Chim. [3] T. 8. u. Ann. der Chem. Bd. 56, S. 235.
[3]) Journ. für prakt. Chemie, Bd. 39, S. 23.
[4]) Ann. der Chemie, Bd. 70, S. 296.
[5]) Compt. rendus, 1843.

Digitized by

Oxyd in würfelähnlichen rosenrothen Krystallen abscheide, dass dies bis 320° erhitzt unter Abgabe von 1 Proc. Wasser verknistere und schwarz werde, bis zur kirschrothen Temperatur erhitzt aber einer schwefelgelbe Farbe annehme, ein orangegelbes Pulver gebe und in Säuren, sowohl verdünnten wie concentrirten, sehr schwer löslich sey.

Schmilzt man dagegen das Bleioxyd mit Aetznatron, so erhält man ein mennigfarbenes amorphes Pulver, welches durch Reiben heller wird und in Säuren leicht löslich ist. Durch Erhitzen bis 320° verändert es die Farbe nur so lange es heifs ist, nimmt aber beim Erkalten die ursprüngliche orangegelbe wieder an. Geglüht wird es schwefelgelb nach dem Abkühlen.

Kalilauge von 1,48 specif. Gew. liefert ein dem durch Schmelzen mit Natronhydrat ähnliches Oxyd, ganz verschieden im Ansehen von dem durch Natronlauge erhaltenen. *V.*

*Bleioxydhydrat. Dieses Präparat muss beim Auswaschen wohl vor dem Einfluss der Kohlensäure der Luft geschützt werden, Es kann bis 100° erhitzt werden, ohne sein Wasser zu verlieren, etwas heifser wird es roth, nach dem Erkalten gelb.

Schaffner[1]) giebt an, dass wenn man salpetersaures Bleioxyd mit überschüssigem Kali falle und den Niederschlag auch längere Zeit damit digerire, zuletzt bei einer bis zu 90° gesteigerten Temperatur, dennoch etwas basisches Salz dem Niederschlag beigemengt bleibe; eben so verhält sich Ammoniak. Bei Anwendung von essigsaurem Bleioxyd erhalte man jedoch reines Oxydhydrat, welches der Formel $2\,PbO + aq.$ entsprechend zusammengesetzt sey. Durch Digestion von Chlorblei mit Ammoniak ist ebenfalls kein reines Oxydhydrat, sondern nur basisches Salz zu erhalten.

Nach Calvert[2]) nimmt Bleioxydhydrat durch Behandlung mit Ammoniak davon auf und bildet zwei wasserhaltige Verbindungen, deren Zusammensetzung den Formeln $3\,PbO + NH_3 + aq.$ und $8\,PbO + NH_3 + aq.$ entspricht. *V.*

*Bleioxyd-Sesquioxyd. Jacquelin hat von Neuem diese Verbindung untersucht und gezeigt, dass wenn man bei 40° gröfsere Mengen von Mennige in krystallisirbarer Essigsäure, jedoch ungenügend, um alle Säure zu sättigen, auflöst, beim Erkalten sich einzelne vierseitig prismatische Krystalle von essigsaurem Bleisuperoxyd absetzen. Wendet man zuviel Mennige an, so verdünnt das aus dem Essigsäurehydrat durch Aufnahme der metallischen Basis freiwerdende Wasser die übrige Säure so sehr, dass das Salz zerfällt und braunes Bleisuperoxyd sich absetzt. Man kann das in krystallisirbarer Essigsäure aufgelöste Bleisesquioxyd mit dem 4 bis 6fachen Volumen Alkohol von 40° mischen ohne dass Zersetzung erfolgt. Ebenso ist das Salz sowohl in der Kälte wie in der Wärme in mit Aether versetztem Alkohol löslich. Ist der Alkohol nur 36° stark, so wird die Lösung braun ohne sich zu trüben, beim Aufkochen fällt aber Superoxyd nieder.

Die Krystalle des essigsauren Bleisuperoxyds können aus der Lösung genommen und mit Löschpapier etwas abgetrocknet werden. Er-

---

[1]) Ann. der Chemie, Bd. 51, S. 175.
[2]) Comptes rendus, 1846. T. 22, p. 480.

Digitized by Google

neut man aber das Papier, um das Trocknen zu vollenden, so werden sie gelb und zerfallen in Essigsäure und schwarzes Superoxyd. In geschlossenen Gläsern lassen sich die von Essigsäure noch feuchten Krystalle unzersetzt aufbewahren. Sie schmelzen bei 160°, etwas stärker erhitzt zersetzen sie sich rasch vollständig unter Zurücklassung von metallischem Blei und Entwickelung eines an die Tonkabohne erinnernden Geruches von Aceton und etwas Essigsäure. Mit Wasser befeuchtet zerfallen die Krystalle in ihre Bestandtheile Essigsäure und Superoxyd; durch Waschen mit heifsem Wasser erhält man letzteres rein; durch diese Reaction ist es leicht, jene Lösung von der Lösung des Sesquioxyds in Essigsäure zu unterscheiden, die in freies Superoxyd und essigsaures Bleioxyd zerfällt.

Die Lösung des Sesquioxydsalzes wird durch kaustische und kohlensaure Alkalien mit der Farbe des Eisenoxydhydrats gefällt. Durch Waschen mit siedendem Wasser und Trocknen bei 100° verliert es seinen Wassergehalt ohne die Farbe zu ändern, bis zu 150° erhitzt, wird es dunkel wie geglühtes Eisenoxyd, ohne sich zu zersetzen. Wendet man die fixen Alkalien an, so gelingt es nicht, dieselben durch Waschen vollständig zu entfernen, und der Niederschlag ist in einem geringen Ueberschuss derselben leicht löslich. Gieſst man aber die essigsaure Lösung in stark verdünntes kaustisches Ammoniak, trennt den Niederschlag rasch von der Flüssigkeit, und süſst ihn mit heifsem Wasser aus, dem ganz wenig Essigsäure zugesetzt ist, um etwa vorhandenes kohlensaures Salz zu entfernen, so erhält man das Sesquioxyd rein. Dem Aussehen nach ist dieses so erhaltene Sesquioxyd von dem nach Winkelblech's Methode erhaltenen sehr verschieden, stimmt aber in der Zusammensetzung und dem Verhalten gegen Reagentien damit vollkommen überein.

Ferner hat Jacquelain nachgewiesen, dass wenn Bleioxyd unter Luftzutritt bis zu 450° erhitzt wird, es sich in Mennige verwandelt, dass das Superoxyd bei 240°C. Sauerstoff entweichen lässt, dass aber ein Gemenge von Oxyd und Superoxyd, etwas über 240°C erhitzt, Sauerstoff aufnimmt. Ein Gemenge, entsprechend der Formel $PbO_2 + PbO$, in verschlossenen Glasröhren bis zu 450° erhitzt, hatte die Farbe verändert, und etwas Sauerstoff entwickelt, Kalilauge vermochte daraus kein Bleioxyd in nennenswerther Menge auszuziehen, in krystallisirbarer Essigsäure war es vollkommen löslich ohne Rückstand von Superoxyd.

Ein Gemenge von $PbO_2 + 2\ PbO$ hatte weniger Sauerstoff entwickelt, war ebenfalls schön roth geworden, es löste sich vollkommen in Kalilauge und in krystallisirbarer Essigsäure. Auf einem Papier liegend wurde es plötzlich von selbst gelb und war völlig unlöslich in Kalilauge geworden. Nach der Behandlung mit Kalilauge zeigten beide Proben eine der Formel $Pb_3O_4$ entsprechende Zusammensetzung.

Zur Untersuchung der käuflichen Mennige empfiehlt Jacquelain, dieselbe in einer kurzen Verbrennungsröhre zu erhitzen und das sich entwickelnde Sauerstoff durch einen Kaliapparat zu leiten, weil sie stets eine beträchtliche Menge Kohlensäure enthalte.

Um den Kupfer und Silbergehalt zu bestimmen, übergieſst er die Mennige mit Salzsäure, der ihr doppeltes Volumen Wasser zugesetzt ist, verdampft beinahe zur Trockne und zieht das Chlorkupfer und — Eisen mit Aether, der 1 Proc. Alkohol enthält, aus. Den Rückstand übergieſst man mit so viel heifsem Wasser, dass das Chlorblei gelöst wird und gieſst dies in Wasser, dem so viel Ammoniak zugesetzt ist, dass dieses das Chlorsilber zu lösen vermag, welches man, nachdem das basische Chlorblei abfiltrirt ist,

Digitized by Google

durch Schwefelwasserstoff fällt. Das Schwefelsilber verwandelt man mit Königswasser in Chlorsilber und glüht. *V.*

## Bleipflaster s. Emplastra, Bd. II. S. 897.

**Bleisäure** nennt Fremy das Bleihyperoxyd, weil es sich mit den Alkalien zu verbinden vermag. Wenn man kaustisches Kali oder Natron mit braunem Bleisuperoxyd im Silbertiegel erhitzt, die Masse mit Wasser auszieht, und die Lösung verdampft, so erhält man ganz deutliche Krystalle von bleisauren Salzen. Dieselben bilden sich, wenn man Bleioxyd mit kaustischen Alkalien längere Zeit unter Luftzutritt erhitzt. Reines Wasser zersetzt diese Verbindungen unter Abscheidung von Bleisuperoxyd, indem sich die Flüssigkeit zuerst roth färbt. Säuren bewirken noch leichter dieselbe Zersetzung. Fremy betrachtet hiernach die käufliche Mennige als ein Gemisch von Bleioxyd mit bleisaurem Bleioxyd. *V.*

***Bleischweif.** Eine Analyse von Rammelsberg[1]) zeigt, dass dies wesentlich Bleisulfuret ist, mit geringen Mengen anderer Schwefelmetalle gemengt. Das auf der Bockwiese bei Clausthal vorkommende Mineral enthält 95,8 Schwefelblei 3,3 Schwefelzinn 0,6 Schwefeleisen, 0,3 dreifach Schwefelantimon. Sein specif. Gew. ist = 7,53—7,55. *V.*

**Bleiseife.** Palmer hat 1845 ein Patent erhalten auf die Bereitung von Bleiseife zum Zweck des Schmierens der Eisenbahnwagen u. s. w. Er bereitet sie, indem er Oelsäure, wie man dieselbe im unreinen Zustande aus Stearinsäurekerzenfabriken erhält, bis zum Sieden erhitzt und so lange Glätte einrührt als diese sich löst. Vor der Anwendung schmilzt man sie mit etwas Talg oder Oel zusammen. Es ist dies also nichts anderes als mit Fett vermischtes Bleipflaster. *V.*

**Bleiseleniet.** kommt in der Natur als ein dem Bleiglanz ähnliches Mineral von 6,8 specif. Gew. meist zugleich mit oder gemengt mit Bleiglanz vor. Beim Erhitzen von Blei mit Selen verbinden sich beide unter Feuererscheinung zu einer grauen porösen Masse, die Politur annimmt und silberweifs wird. Beim Glühen an der Luft entweicht zuerst etwas Selen, dann etwas Selenblei und basisch selenigsaures Bleioxyd bleibt zurück. Kalte Salpetersäure löst unter Zurücklassung von rothem Selen das Blei auf. Beim Erwärmen löst sich jenes zu seleniger Säure.

Schon sehr kleine Mengen von Selen machen Blei härter und schwerer schmelzbar. *V.*

***Bleisesquioxyd** s. Bleioxyd-Sesquioxyd. Suppl.

***Bleisuboxyd;** Bleioxydul (Pelouze[2]). Dieser Chemiker hat nachgewiesen, dass man jene Verbindung im reinen Zustande nur dann erhält, wenn man die Zersetzung des oxalsauren Bleioxyds im Oelbade bei abgehaltener Luft vornimmt, wo man die Temperatur lange und

---

[1]) Dessen Handwörterb. 4. Suppl. S. 24.
[2]) Ann. der Chemie Bd. 42, S. 209.

Digitized by Google

constant auf nahe 300° erhalten kann. Dabei entwickeln sich Kohlensäure und Kohlenoxyd stets in dem Volumverhältniss von 3 : 1. [$2(PbO.C_2O_3) = 2Pb + 4C + 8O = Pb_2O + 3CO_2 + CO$]. So dargestellt bildet es ein mattschwarzes oder sammtartiges Pulver, woraus Quecksilber durch Amalgamation kein Blei aufnimmt und Zuckerlösung kein Bleioxyd auszuziehen vermag. Salpeter-, Salz-, Schwefel-, sowie Essigsäure zerlegen es in Metall und Oxyd, ebenso verhalten sich die kaustischen Alkalien. Salpetersaures Bleioxyd in concentrirter Lösung bewirkt dasselbe Zerfallen, in verdünnter Lösung aber ist das Suboxyd vollkommen löslich. Die heifs filtrirten Lösungen liefern beim Erkalten ein Gemenge von salpetersaurem und basisch salpetrigsaurem Bleioxyd. Durch Glühen zerfällt das Suboxyd ebenfalls in Oxyd und Metall. Das basisch-oxalsaure Bleioxyd liefert bei gleicher Behandlung wie das neutrale Salz die Gase in variirendem Verhältniss und als Rückstand ein Gemenge von Oxyd und Suboxyd.

*V.*

Bleisubsulfurete. Wenn man, nach Bredberg, 25 Thle. Bleiglanz mit 21,6 Thln. gekörntem Blei im Kohlentiegel zusammenschmilzt, so entsteht ein dunkelbleigrauer, mit dem Messer schneidbarer, auf dem Bruch körniger Regulus, der der Formel $Pb_4S$ entsprechend zusammengesetzt ist, indem ein Theil des Bleis sich verflüchtigt. Dieselbe Mischung, mit Thon und Borax geschmolzen, liefert eine blättrig krystallinische etwas geschmeidige Masse, aus 2 Aeq. Blei auf 1 Aeq. Schwefel bestehend. Das überschüssig zugesetzte Blei ist oxydirt und in dem Borax gelöst. Auf das Subsulfuret selbst wirkt dieser nicht ein. Diese Verbindungen sollen in verschiedenen Hüttenproducten neben den anderen Schwefelmetallen nicht selten seyn. *V.*

Bleisulfuret: PbS. In dieser Verbindung kommt das Blei am häufigsten in der Natur vor, sie führt den Namen Bleiglanz (s. d.). Auf trockenem Wege kann man sie durch Zusammenschmelzen beider Bestandtheile in verschlossenen Gefäfsen darstellen. Es findet dabei schwaches Erglühen statt. Erhitzt man dieselbe bis zum Weifsglühen, so nimmt sie krystallinisches Gefüge und starken Metallglanz an. Bei der Temperatur, wo sie schmilzt, sublimirt sie auch in geringer Menge und setzt sich dann häufig in regelmäfsigen Octaedern ab.

Auf nassem Wege erhält man das Schwefelblei durch Fällung von löslichen Bleioxydsalzen sowohl aus sauren wie aus alkalischen Lösungen mit Schwefelwasserstoff. Bei der Ausscheidung aus sehr verdünnten Lösungen sieht es anfangs braun aus, wird aber beim Zusammenballen schwarz. Es ist in verdünnten Säuren, in reinen und Schwefel-Alkalien vollkommen unlöslich, von concentrirter Salzsäure wird sowohl das auf nassem wie das auf trockenem Wege bereitete, so wie das natürliche Schwefelblei unter Schwefelwasserstoffentwickelung leicht zersetzt. Salpetersäure zerlegt es ebenfalls. Dabei wird ein Theil des Schwefels gewöhnlich abgeschieden, wenn man nicht heifse rauchende Säure und sehr fein vertheiltes Schwefelblei angwendet; in diesem Falle wird aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt und diese scheidet sich, mit dem gebildeten Bleioxyd verbunden, bis auf die höchst geringe Menge, welche bei der Schwerlöslickeit des Salzes gelöst zu bleiben vermag, als weifses Pulver ab. Bleibt ein Theil des Schwefels unoxydirt, so bildet sich eine entsprechende Menge salpetersauren Bleioxyds. Durch Schmelzen des Schwefelbleis mit kohlensaurem Kali wird die Hälfte des Bleis metallisch

Digitized by Google

abgeschieden, bei Zusatz von Eisen unter Bildung von Schwefeleisen der ganze Gehalt. (s. Bleiarbeit, Bd. I, S. 814, Niederschlagsarbeit.)

Beim gelinden Glühen an der Luft entweicht etwa die Hälfte des Schwefels als schweflige Säure, der Rest verbindet sich, zu Schwefelsäure oxydirt, mit Bleioxyd und die Hälfte des Bleis scheidet sich metallisch ab. In Wasserdampf erhitzt entweicht Schwefelwasserstoff und wird zu Metall reducirt. Es bilden sich nämlich zuerst durch die Einwirkung des Wassers bei hoher Temperatur Schwefelwasserstoffgas und Bleioxyd, das Bleioxyd wirkt auf den Rest des Schwefelbleis ein und es entweicht schweflige Säure, während metallisches Blei zurückbleibt ($2\,PbO + PbS = 3\,Pb + SO_2$). Das Schwefelblei wird durch wässrige schweflige Säure nicht zersetzt, auch nicht durch Kohlenoxyd und Kohlensäure beim Glühen. Chlor zerlegt es langsam in Chlorschwefel und Chlorblei. *V.*

Bleisuperchlorid. Wenn man in Salzsäure, welche durch eine Kältemischung stark abgekühlt erhalten wird, nach und nach Bleisuperoxyd einträgt, so bildet sich Wasserstoffsuperoxyd, nach Millon[2]). Es setzt sich Chlorblei ab und die Flüssigkeit wird intensiv gelb. Giefst man sie in viel Wasser, so scheidet sich braunes Bleisuperoxyd ab. Millon glaubt, dass dies von der Zersetzung auflöslichen Bleisuperchlorids herrühre. Sobrero und Selmi[3]) leiten in Kochsalzlösung Chlor und fügen nach und nach Chlorblei zu. Die Flüssigkeit absorbirt mehr Chlor, als sie ohne den Bleigehalt vermag und wird dunkelgelb. In offnen Gefäfsen entweicht bei längerem Stehen Chlor und Chlorblei setzt sich ab. In geschlossenen Gefäfsen kann sie aufbewahrt selbst, dem Sonnenlicht ausgesetzt werden, ohne sich zu verändern. In viel Wasser gegossen schlägt sich sogleich Bleisuperoxyd und Chlorblei nieder. Kaustische Alkalien, sowie kohlensaurer Kalk, letzterer unter Entweichen von Kohlensäure schlagen sogleich Superoxyd nieder. Setzt man Manganchlorür hinzu, so wird Mangansuperoxyd und Chlorblei gefallt. Die Metalle werden durch diese Flüssigkeit rasch in Chloride verwandelt und organische Körper oxydirt. *V.*

*Bleisuperoxyd s. Bleisäure Supplement.

Bleisuperoxydkalk. Wenn man, nach Crum[1]), salpetersaures Blei mit einem Ueberschuss von Kalk und Chlorkalk bei 57°C fünf Stunden digerirt, so entsteht eine unlösliche farblose Verbindung des Bleisuperoxyds mit dem Kalk, deren Kalkgehalt jedoch nicht bestimmt werden konnte, da sie von dem überschüssigen Kalke nicht zu befreien war. In Wasser ist sie völlich unlöslich. Säuren ziehen den Kalk leicht aus und hinterlassen reines Superoxyd. S. Bleisäure. Supplem. *V.*

Bleisupersulfuret. Wenn man die Lösung eines Bleisalzes mit aufgelöstem Fünffach-Schwefelkalium mengt, so bildet sich im ersten Augenblick ein Niederschlag von schön blutrother Farbe. Er ver-

---

[1]) Ann. der Chemie, Bd. 55, S. 218.
[2]) Annalen der Chemie, Bd. 44, S. 236.
[3]) Pharm. Centr. 1850. S. 616.

Digitized by Google

liert aber diese Farbe in der Flüssigkeit schnell unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Bleisulfuret. Auch bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bleisuperoxyd und Sesquioxyd sollen sich höhere, aber noch nicht untersuchte Verbindungen des Bleis mit Schwefel bilden.

*V.*

*Bleizucker. Nach einer Vorschrift von Schnedermann[1]) soll man denselben mit Holzessigsäure darstellen, die man auf folgende einfache Weise reinigt. Der rohe Holzessig wird wie gewöhnlich rectificirt, mit gelöschtem Kalk übersättigt, und unter öfterem Umrühren einen Tag an der Luft stehen gelassen. Die abfiltrirte Lösung des essigsauren Kalkes wird zum Sieden erhitzt, mit filtrirter Chlorkalklösung so lange versetzt, als sie dadurch noch heller wird, darauf zur Trockne verdampft. Wenn man nicht reine Essigsäure haben will, so kann man das Kalksalz durch ganz allmäliges Zumischen der erforderlichen Menge concentrirter Schwefelsäure zersetzen, dann, nachdem die Zersetzung erfolgt ist, etwas Wasser zumischen und die so erhaltene Essigsäure von dem Niederschlag abgiefsen. Bei der Sättigung mit Glätte wird die geringe Menge Gyps zerlegt und die Anwendung concentrirter Schwefelsäure verursacht, dass der Gyps sich sehr fest und wenig voluminös absetzt.

Bleizucker und Berlinerblau, trocken erhitzt, liefern nach Löwig und Schweizer[2]) viel Kohlensäure, halb so viel Kohlenoxyd, während ein Oel überdestillirt, welches in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist und von ihnen für ein Gemenge von Aceton mit Acetonitril gehalten ist. Bei Glühhitze geht ein gelbes Oel und viel kohlensaures Ammoniak über und es bleibt ein pyrophorischer Rückstand. *V.*

Blutbilder. Das Blut der Wirbelthiere enthält als Hauptbestandtheile zwei organische Stoffe, deren einer aus dem, dem lebenden Körper entnommenen, Blut sehr bald in Form eines aus farblosen Fäden gebildeten Netzwerks sich abscheidet, während der andere gelöst bleibt und durch Erhitzen des klaren Blutserums unter Gerinnung sich von der Flüssigkeit trennt. Der erste Stoff hat den Namen Fibrin (Blutfaserstoff), der letzte Albumin des Blutes erhalten. In der Milch der Säugethiere findet sich ein, diesen beiden Körpern ähnlicher Stoff gelöst, welcher sich indessen weder wie das Fibrin nach kurzem Stehen, noch wie das Albumin beim Erhitzen der Milch abscheidet, der aber auf Zusatz von Essigsäure oder anderen verdünnten Säuren, oder endlich beim Zusammenbringen der Milch mit einem Stück des Labmagens in dicken Flocken sich niederschlägt. Man nennt diesen Stoff Caseïn (Käsestoff).

Diese drei Körper, welche auf sehr verschiedene Weise erhalten werden, besitzen, wenn sie einmal in fester Form abgeschieden sind, sehr nahe übereinstimmende Eigenschaften; auch in ihrer Zusammensetzung nähern sie sich einander und ihre Zersetzungsproducte sind entweder identisch, oder sehr nahe verwandt. Schon lange, ehe man die Zusammensetzung und Zersetzungen derselben kannte, hat man sie in eine Gruppe vereinigt, zu welcher später noch mehrere andere nahestehende Körper aus dem Thier- und Pflanzenreich gezogen wurden. Mulder glaubte später gefunden zu haben, dass diese Stoffe in Beziehung auf den

[1]) Pharm. Cent. 1850. S. 315.
[2]) Ann. der Chemie, Bd. 75, S. 350.

Digitized by Google

Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffgehalt gleiche Zusammensetzung besäfsen und nur hinsichtlich des Schwefel- und Phosphorgehalts verschieden seyen. Er nahm hiernach in ihnen eine und dieselbe Gruppe von organischen Elementen an, welche durch ihre Verbindung mit wechselnden Mengen von Schwefel und Phosphor die verschiedenen Thierstoffe hervorbringe. Diese innigere Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, gewissermafsen ein organisches Radical, bezeichnete Mulder mit dem Namen Proteïn. Er gab an, dass man dasselbe von dem Schwefel und Phosphor, womit es verbunden sey, trennen könne, und dass es, aus den verschiedenen Stoffen bereitet, von denselben Eigenschaften und der gleichen Zusammensetzung erhalten werde. Dem Proteïn wurde ferner die Eigenschaft zugeschrieben, sich sowohl mit Metalloxyden, als auch mit Säuren zu vereinigen, so wie man auch verschiedene Verbindungen desselben mit Sauerstoff annahm. Wohl selten hat eine Theorie sich so allgemeine Anerkennung zu verschaffen gewusst, als die Proteïntheorie, mit welcher man die meisten Processe der animalischen Ernährung auf die einfachste Weise erklärt zu haben glaubte, da ja der gegenseitige Uebergang von Albumin in Fibrin und Caseïn durch das blofse Aus- oder Eintreten von etwas Schwefel und Phosphor bedingt zu seyn schien, so wie die Bildung einer Menge von anderen Stoffen durch die Aufnahme von wenig Sauerstoff, Wasser und Ammoniak erklärt werden konnte. (Vgl. Art. Blut Bd. I. S. 873).

Von allen diesen Annahmen sind durch die neueren Untersuchungen nur sehr wenige bestätigt worden. Die erste Anregung zu einer neuen Forschung verdankt man Liebig[1]) (unter dessen Leitung früher einige die Ansichten Mulder's scheinbar bestätigende Untersuchungen ausgeführt wurden), indem er nachwies, dass man nach der von Mulder angegebenen Methode keinen schwefelfreien Stoff, kein Proteïn erhalte, eine Angabe, welche anfangs mit unerhörter Heftigkeit von Mulder[2]) bekämpft, zuletzt von diesem anerkannt[3]) wurde, nachdem Fleitmann den Schwefelgehalt dieses Stoffes sorgfältig und wiederholt bestimmt hatte.

Schon frühere Versuche hatten ergeben, dass die Zusammensetzung des Fibrins, Albumins und Caseïns nach Abrechnung des Schwefelgehalts nicht vollkommen übereinkomme, doch schenkte man diesen Versuchen weniger Vertrauen als anderen, welche eine übereinstimmende Zusammensetzung ergeben hatten. Neuere Analysen stellten endlich fest, dass das Blutfibrin z. B. weniger Kohlenstoff und mehr Stickstoff enthält als Albumin und Caseïn. Es hat sich endlich gezeigt, dass die durch Behandlung mit Kali aus diesen Stoffen darstellbare Substanz (das Proteïn) ähnliche Unterschiede zeigt, wie die Stoffe, welche zu ihrer Darstellung gedient haben.

Der ganzen Proteïntheorie fehlt somit der Boden, und ob man sie auch ungern fallen lassen mag, sie muss hinweggeräumt werden, nachdem es sich gezeigt hat, dass sie der Wahrheit nicht entspricht und ferneren Fortschritten der Wissenschaft nur ein Hinderniss darbietet.

## Allgemeine Eigenschaften der Blutbilder.

Blutalbumin, Blutfibrin und Caseïn sind die Prototypen einer wich-

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 57.
[2]) Liebig's Frage sittlich und wissenschaftlich beleuchtet von J. G. Mulder.
[3]) Chem. Untersuchungen von J. G. Mulder, Frankfurt 1847.

Digitized by Google

tigen Classe von in Pflanzen und Thieren vorkommenden Stoffen, welche wir mit dem allgemeinen Namen Blutbilder bezeichnen, weil dieselben sämmtlich im Stande sind, in dem thierischen Organismus in Albumin oder Fibrin, die vorzugsweise charakteristischen Bestandtheile des Blutes, überzugehen. Die allgemeinsten Erfahrungen stellen es aufser Zweifel, dass das Caseïn der Milch in dem Körper der Thiere in Albumin und Fibrin verwandelt wird, so wie umgekehrt das Albumin die Elemente zur Bildung von Caseïn und Fibrin liefert. Ebenso steht es fest, dass die entsprechenden Pflanzenstoffe die Materialien zur Entstehung von Albumin, Fibrin und Caseïn im Thierorganismus abgeben.

Es ist ferner nachgewiesen, dass aus dem Blutfibrin durch verschiedene Einwirkungen ein Stoff hervorgebracht werden kann, welcher die charakteristischen Eigenschaften und die Zusammensetzung des Albumins besitzt. Hieraus folgt aber keineswegs, dass diese Stoffe sich durch das blofse Aus- oder Eintreten eines oder zweier Elemente (z. B. Schwefel, Phosphor, Sauerstoff) in einander verwandeln; es ist vielmehr wahrscheinlich — und in manchen Fällen durchaus nothwendig — dass bei dem Uebergang des einen Körpers in den anderen, eine Spaltung in zwei oder mehrere complexe Stoffe erfolgt, von welchen nur ein einziger zur Gruppe der Blutbilder zu gehören braucht.

Die allgemeinen Eigenschaften, welche den zur Gruppe der Blutbilder gehörigen Stoffen zukommen, sind folgende:

Die meisten kommen in mehreren, gewöhnlich in zweierlei Modificationen vor: einer löslichen und einer unlöslichen. In dem ersten Zustande findet man sie in dem Thier- oder Pflanzenorganismus; in den anderen gehen sie entweder freiwillig, oder durch Kochen mit Wasser, ferner durch Berührung mit Säuren oder auch mit Metalloxyden über.

Die lösliche Modification der Blutbilder lässt sich gewöhnlich durch Verdunsten der Lösung bei niedriger Temperatur in fester Form gewinnen, und stellt dann eine durchscheinende, schwach gefärbte Masse, ohne Geruch und Geschmack dar, die sich in Wasser löst, von Alkohol oder Aether aber nicht aufgenommen wird. Die wässerige Lösung wird durch Alkohol, Mineralsäuren, Gerbsäure, so wie viele Metallsalze (z.B.Bleioxyd—, Kupferoxyd —, Quecksilberoxydsalze) gefällt. Der Niederschlag enthält meistens nicht mehr die lösliche, sondern die unlösliche Modification.

Die Blutbilder im unlöslichen Zustande sind unkrystallisirbare, weifse, meist flockige oder klumpige, geruch- und geschmacklose Stoffe, welche nicht von Wasser, sehr selten von Alkohol, nie von Aether gelöst werden. Verdünntes Kali löst sie in der Wärme sämmtlich auf, ohne dass eine Neutralisation des Kalis eintritt, und auf Zusatz von Säuren scheiden sie sich mehr oder weniger verändert wieder ab. Concentrirte Essigsäure und gewöhnliche Phosphorsäure lösen sie auf; die saure Lösung wird durch Ferrocyankalium und Ferrideyankalium gefällt. In sehr verdünnten Mineralsäuren lösen sie sich zum Theil, oder quellen darin gallertartig auf. Concentrirte Salzsäure löst sie in der Wärme unter Zersetzung; beim Kochen der Lösung unter Luftzutritt färbt sich die Flüssigkeit intensiv blau oder violett. Concentrirte Salpetersäure färbt diese Stoffe beim Erwärmen stark gelb. Eine Lösung von 1 Thl. Quecksilber in 1 Thl. Salpetersäurehydrat und $4^1/_2$ Thl. Wasser bewirkt, nach Millon[1]),

[1]) Annalen der Chemie und Pharm. LXXII, 349.

Digitized by Google

eine intensiv rothe Färbung der Lösung, besonders beim Erwärmen bis zum Kochen. In Berührung mit starker Schwefelsäure nehmen die Blutbilder auf Zusatz von Zuckerlösung eine anfangs rothe, später violettrothe Farbe an. (Schultze.)

Beim Erhitzen schmelzen die Blutbilder erst in hoher Temperatur und zersetzen sich dabei unter Aufblähen, Schwärzung und Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs (nach verbranntem Horn). Sie enthalten zwischen 50—54 Proc. Kohlenstoff, etwa 7 Proc. Wasserstoff, 15—17 Proc. Stickstoff, etwa 25 Proc. Sauerstoff und bis zu 1,7 Proc. Schwefel und manche aufserdem noch Phosphor. Gewöhnlich hinterlassen sie beim Verbrennen eine geringe Menge feuerbeständiger Substanz, namentlich phosphorsauren Kalk und Eisenoxyd, welche durch Behandlung mit Säuren nicht von der organischen Substanz getrennt werden können.

Durch die mitgetheilten allgemeinen Eigenschaften lassen sich die zur Gruppe der Blutbilder gehörigen Stoffe immer leicht erkennen. In dem folgenden sollen nun die einzelnen Blutbilder näher charakterisirt und zuletzt die Verwandlungen derselben beschrieben werden. Es ist leider nicht zu verkennen, dass unsere Kenntniss in dieser Hinsicht noch sehr mangelhaft ist, so dass man nicht in allen Fällen im Stande ist, die verschiedenen Stoffe im geronnenen Zustand von einander zu unterscheiden.

### A. In Thieren vorkommende Stoffe.

Unter den im löslichen Zustande im thierischen Organismus sich vorfindenden Stoffen kann man drei wesentlich verschiedene Arten unterscheiden. Die eine schlägt sich aus den Flüssigkeiten freiwillig nieder, kurze Zeit nachdem dieselben dem Körper entnommen sind, ohne dass eine Aenderung in der Reaction der Flüssigkeit dabei eintritt; man nennt diesen Stoff, welcher indessen verschiedene Abänderungen zeigt, Fibrin; eine andere Art charakterisirt sich durch ihre Abscheidung aus Flüssigkeiten, wenn diese auf 60 — 90° erhitzt werden; man nennt diesen, durch Erwärmen coagulirenden Stoff Albumin; eine dritte Art endlich scheidet sich auf Zusatz der Schleimhaut des Kälbermagens (Lab) aus thierischen Flüssigkeiten allmälig ab, er wird Caseïn genannt.

Man war früher der Ansicht, dass die durch diese drei verschiedenen Reactionen charakterisirten Körper, nur drei verschiedene Stoffe seyen, dass es also nur ein Fibrin, ein Albumin, ein Caseïn gebe. Neuere Untersuchungen haben indessen wenigstens für Fibrin und Albumin Unterschiede, selbst in der Zusammensetzung nachgewiesen, welche zu bedeutend sind, als dass man die Existenz eines einzigen Fibrins oder Albumins annehmen kann. Es sind daher die Namen Albumin, Fibrin und Caseïn als Bezeichnungen für drei Gattungen von Blutbildern zu betrachten.

### I. Albumin und verwandte Stoffe.

1) Albumin der Eier (Eiweifs). Man kennt das Eieralbumin sowohl in der löslichen, als in der unlöslichen Modification. In der ersteren findet es sich in dem Weifsen der Vögeleier, und wird daraus in möglichst reinem Zustande erhalten, wenn man dieses mit Wasser versetzt, filtrirt und die Lösung, ohne sie über 50° zu erwärmen, zur Trockne verdampft. Der trockene Rückstand wird endlich zur Entfernung von bei-

Digitized by Google

gemengten Fetten mit Alkohol und mit Aether behandelt. Der Rückstand enthält neben Albumin alle dem Eiweifs beigemengten Salze; es ist eine gelbliche, durchscheinende, fast durchsichtige, leicht zerreibliche Masse von 1,314 specif. Gew. (bei einem Gehalt von 5,12 Proc. Asche), die auf Zusatz von kaltem Wasser zuerst aufquillt und sich später löst. Entfernt man durch schnelles Auswaschen mit Wasser die dem eingetrockneten Albumin beigemengten Alkalisalze, so löst es sich auch bei längerer Berührung in reinem Wasser nicht mehr auf, wohl aber wenn man das Waschwasser wieder zusetzt. Die Menge des mit dem löslichen Albumin verbundenen Alkali beträgt 1,5 Proc. (Lehmann).

Wurtz[1]) hat ein lösliches Albumin dargestellt, welches frei von Aschenbestandtheilen war, dagegen wahrscheinlich etwas Essigsäure enthielt. Eine filtrirte Eiweifslösung wurde mit basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt, der Niederschlag ausgewaschen, in Wasser vertheilt und mit Kohlensäure zersetzt. Das Albumin löst sich in Wasser, doch enthält es Spuren von Bleioxyd. Man filtrirt daher und bringt etwas Schwefelwasserstoff hinzu, wodurch das Blei ausgeschieden wird, aber in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Wenn man die Flüssigkeit vorsichtig auf 60° erwärmt, so nehmen die zuerst gerinnenden Flocken das Schwefelblei mit, und die filtrirte Lösung ist klar; hinterläßt beim Verdunsten unter 50° lösliches Albumin von schwach saurer Reaction.

Erhitzt man die wässerige Albuminlösung, so fängt sie bei 60° an sich zu trüben, bei 75° hat sich das Albumin in grofsen Flocken abgeschieden. Bei grofser Verdünnung tritt der Anfang der Trübung erst bei höherer Temperatur, zuweilen erst kurz vor dem Siedepunkt ein. Es ist nicht untersucht, ob der anfangs gerinnende Theil von dem später sich abscheidenden verschieden ist. Hat man das freie Alkali durch Neutralisation mit Essigsäure vor dem Erhitzen nicht weggenommen, so bleibt ein Theil des Albumins, oder bei viel Alkali sämmtliches, in Lösung. Bei der Coagulation des Eiweifses beobachtet man eine deutliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

Die wässrige Lösung des Albumins wird von Alkohol in Flocken gefällt; der Niederschlag löst sich, im Fall nur wenig Alkohol angewandt wurde, wieder in Wasser. Starker Weingeist dagegen führt die lösliche Modification des Eiweifses in die unlösliche über.

Eben so wird es durch Kreosot oder Anilin coagulirt. Die meisten Mineralsäuren, dreibasische Phosphorsäure ausgenommen, fällen die Albuminlösungen; der Niederschlag enthält die angewandte Säure in Verbindung mit coagulirtem Albumin. Die verschiedenen Mineralsäuren verhalten sich indessen nicht ganz gleich gegen Albumin. Vermischt man eine concentrirte Eiweifslösung mit wenig verdünnter Schwefelsäure, so bleibt die Lösung klar; hat man Eiweifs dagegen mit mehr als zwei Volumen Wasser vermischt, so entsteht auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nach längerer Zeit ein weifser flockiger Niederschlag, welcher Schwefelsäure in chemischer Verbindung enthält. Durch anhaltendes Auswaschen mit kaltem Wasser kann man demselben sämmtliche Schwefelsäure entziehen, doch behält er immer eine saure Reaction. Salpetersäure fällt Eiweifslösungen sogleich; beim Auswaschen mit Wasser quillt der Niederschlag auf und löst sich zum Theil; das Gelöste wird auf Zusatz von Salpetersäure wieder abgeschieden. Salzsäure verhält sich wie

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. XII. p. 217.

Digitized by Google

Salpetersäure; nur löst sich der Niederschlag beim Auswaschen mit Wasser leichter und vollständig wieder auf (Hruschauer[1]). Offenbar existiren zwei Verbindungen des Albumins mit den beiden letzten Säuren, deren eine mit gröfserem Säuregehalt in Wasser unlöslich ist; bei der Behandlung mit Wasser giebt letztere einen Theil der Säure ab und geht hierdurch in die lösliche Verbindung über.

Durch die meisten organischen Säuren wird Albuminlösung nicht gefällt. Verdünnt man eine mit Essigsäure neutralisirte Albuminlösung mit viel Wasser, so scheidet sich das Albumin fast frei von Aschenbestandtheilen aus. Gerbsäure dagegen fällt die Albuminlösungen. Durch Alkalien wird das lösliche Albumin in die unlösliche Modification übergeführt, ohne dass ein Niederschlag erfolgt. Fast alle Salze der schweren Metalloxyde geben mit Albuminlösungen Niederschläge, welche Albumin, das angewandte Metalloxyd und meistens die vorhandene Säure enthalten.

Die mit überschüssigem Alkali oder viel Essigsäure versetzte Lösung des Albumins gerinnt beim Erwärmen nicht. Beim Abdampfen bedeckt sich die Flüssigkeit, ähnlich einer Caseïnlösung, mit einer zähen Haut, wahrscheinlich in Folge einer Oxydation durch den Sauerstoff der Luft.

Die unlösliche Modification des Eiweifses stellt getrocknet eine weifse, pulverisirbare Masse dar, welche in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Zur Darstellung derselben wird Eiweifs in der 5—6fachen Wassermenge vertheilt, durch feine Leinwand geseiht oder filtrirt, und nach Neutralisation mit Essigsäure durch Kochen coagulirt. Die auf dem Filter befindlichen, mit Wasser und Weingeist ausgewaschenen Flocken werden gesammelt, getrocknet und so lange mit Aether ausgezogen, als dieser noch Spuren von Fett aufnimmt.

2) Albumin des Bluts. Das klare Blutserum enthält die lösliche Modification eines Albumins, welches dem Eieralbumin so ähnlich ist, dass beide durch Reactionen bis jetzt nicht haben unterschieden werden können. Nach Hruschauer wird übrigens das klare Blutserum durch verdünnte Schwefelsäure nicht gefällt, auch nicht nach längerem Stehen. Coagulirt man dasselbe durch Erhitzen, so beobachtet man keine Entwickelung von Schwefelwasserstoff, wie bei der Coagulation des Eiweifses. Die Analyse hat endlich hinsichtlich des Schwefelgehalts in dem coagulirten Eiweifs und Blutalbumin einen bestimmten Unterschied nachgewiesen.

Von dem in anderen thierischen Flüssigkeiten gelösten Albumin ist noch zu wenig bekannt, als dass man über die Identität desselben mit Eier- und Blutalbumin urtheilen könnte. Die Zusammensetzung des bei 130—140° getrockneten Albumins nach Abrechnung der Aschenbestandtheile ist:

| | Eieralbumin | | | Blutalbumin | | | Albumin aus Fleischflüssigkeit. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Dumas u. Cahours | Mulder | Rüling | Dumas u. Cahours | Mulder | Rüling | Weidenbusch. |
| Kohlenstoff | 53,4 | 53,4 | 53,4 | 53,4 | 53,0 | 53,1 | 53,2 |
| Wasserstoff | 7,1 | 7,0 | 7,0 | 7,2 | 7,1 | 7,0 | 7,0 |
| Stickstoff . . | 15,8 | 15,5 | — | 15,7 | 15,6 | — | 15,7 |
| Sauerstoff | | — | — | | 22,9 | — | 22,5 |
| Schwefel | 23,7 | — | 1,6 | 23,7 | 1,1 | 1,3 | 1,6 |
| Phosphor | | 0,4 | — | | 0,3 | — | — |
| | 100,0 | | | 100,0 | 100,0 | | 100,0 |

[1]) Annalen der Chemie u. Pharmacie. Bd. 56, S. 348.

Digitized by Google

In Bezug auf den Kohlenstoff, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt zeigen obige Analysen so grofse Uebereinstimmung, wie sie nur die Analysen eines und desselben Stoffes ergeben. Wenn demnach das Albumin von verschiedenem Ursprung einen wechselnden Gehalt an diesen Elementen besitzt, so liegt der Unterschied innerhalb der Fehlergränzen der organischen Analyse. Hinsichtlich des Schwefelgehalts haben wiederholte Versuche Rüling's[1]) festgestellt, dass Eieralbumin schwefelreicher ist, als Blutalbumin. Die Schwefelbestimmung Weidenbusch's geschah nach einer noch nicht controlirten Methode. Was den Phosphorgehalt angeht, so scheinen die Versuche Mulder's[2]) nicht hinlänglich überzeugend das Vorhandenseyn von Phosphor in einer organischen Verbindung darzuthun.

Eine chemische Formel für Albumin aufzustellen, ist, wie für alle anderen Blutbilder, zur Zeit nicht möglich, da alle Anhaltspunkte zur Bestimmung des Aequivalents fehlen. Aus dem Schwefelgehalt des Albumins ergiebt sich, dass das Eiweifs mehr als 90 Aeq., das Blutalbumin mehr als 110 Aeq. Kohlenstoff enthält.

3) Albumin des Eigelbs (Vitellin). Der Eidotter enthält 15,76 Proc. eines, dem Albumin in seinen Eigenschaften sehr nahe kommenden Stoffes in löslicher Form, welcher wie das Eiweifs beim Erwärmen coagulirt. In löslicher Form lässt er sich von dem Fett des Dotters und anderen Beimengungen nicht trennen; in coagulirtem Zustande kann man ihn leicht rein erhalten, wenn man Eigelb kocht und die getrocknete und gepulverte Masse mit Aether erschöpft.

Die durch Fett getrübte Lösung des Vitellins, wie man sie durch Schütteln des Eigelbs mit Wasser erhält, coagulirt etwa bei 70°. Sie zeigt eine neutrale oder schwach saure Reaction; durch Alkohol wird sie gefällt, ebenso durch Mineralsäuren. Sie giebt mit Blei- und Kupfersalzen keinen Niederschlag. Diese Eigenschaft, welche man gewöhnlich als Unterscheidungsmerkmal von Albumin anführt, ist nur eine Folge der sauren oder neutralen Reaction. Das mit Essigsäure neutralisirte Eiweifs giebt mit Blei- und Kupfersalzen auch keinen Niederschlag.

Der einzige Unterschied, welcher zwischen Albumin und Vitellin nachgewiesen ist, liegt in der Zusammensetzung. Das bei 130° getrocknete Vitellin enthält nämlich nach Abzug von 4,48 bis 4,82 Proc. Asche in 100 Theilen:

| | Jones | Dumas u. Cahours | Gobley. | Baumhauer. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . | 52,8 | 51,6 | 52,3 | 52,8 |
| Wasserstoff . . | 7,6 | 7,2 | 7,2 | 7,3 |
| Stickstoff . . . . | 13,4 | 15,0 | 15,1 | 16,4 |
| Sauerstoff . . . . | | | 23,2 | — |
| Schwefel . . . . | 26,2 | 26,2 | 1,2 | — |
| Phosphor . . . . | | | 1,0 | 0,8 |

4) Globulin (Krystallin). Dieser in der Krystalllinse des Auges und in den Blutkörperchen[3]) vorkommende Stoff hat mit dem Albumin die Gerinnbarkeit durch Erhitzen gemein. In seiner natürlichen Form

[1]) Annalen der Chemie u. Pharmacie. Bd. 58, S. 301.

[2]) Chem. Untersuchungen von J. G. Mulder. Frankfurt. Bd. 3, S. 342.

[3]) Der albuminartige Stoff der Blutkörperchen ist bis jetzt nicht frei von Blutfarbestoff dargestellt worden. Uebrigens besitzt er die allgemeinen Eigenschaften des Globulins.



Digitized by Google

ist er in Wasser löslich; unter 50° eingetrocknet erhält man ihn als gelbliche, durchscheinende, leicht zu pulvernde Masse, die in Wasser aufquillt und sich wieder löst. In wässeriger Lösung wird er durch Alkohol, auch durch Aether gefällt und in die unlösliche Modification übergeführt. Durch Erwärmen coagulirt das Globulin erst in höherer Temperatur als Albumin; bei 70° fängt die Lösung an zu opalisiren und bei 92° tritt eine Gerinnung ein. Die ausgeschiedene Masse sondert sich nicht gut von der Flüssigkeit; diese ist immer milchig und schlecht filtrirbar. Essigsäure bewirkt eine Opalisirung in der Globulinlösung und beim Erwärmen tritt hierauf schon bei 50° Gerinnung ein. Neutralisirt man die mit Essigsäure angesäuerte Lösung, ohne sie zu erwärmen, mit Ammoniak, so findet eine starke Trübung statt; versetzt man eine Globulinlösung mit Ammoniak, so entsteht keine Trübung, aber hierauf bewirkt Essigsäure, bis zur Neutralisation zugesetzt, eine Fällung. Diesem Verhalten zufolge scheint das lösliche Globulin sowohl durch Ammoniak, als durch Essigsäure in die unlösliche Modification übergeführt zu werden, welche durch Wegnahme des Lösungsmittels sich fällen lässt.

Die unlösliche Modification des Globulins ist von den vorhergehenden Blutbildern nicht zu unterscheiden. Um das Globulin in löslicher Form zu erhalten, neutralisirt man die Flüssigkeit aus der Krystalllinse mit Essigsäure und verdampft bei niederer Temperatur zur Trockne. Der Rückstand muss, wenn das Globulin frei von Fetten dargestellt werden soll, gepulvert und mit Alkohol und Aether ausgezogen werden.

Zur Darstellung der unlöslichen Modification des Globulins fällt Lehmann die Lösung desselben mit Salzsäure, wäscht mit derselben Säure aus, löst den Rückstand in reinem Wasser auf und schlägt durch Neutralisation mit kohlensaurem Ammoniak nieder. Der Niederschlag wird endlich mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und dadurch fast frei von Asche erhalten.

Die Zusammensetzung des bei 140° getrockneten Globulins ist:

| | Rüling | Mulder |
|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 54,2 | 54,5 |
| Wasserstoff . . . . . | 7,1 | 6,9 |
| Stickstoff . . . . . | — | 16,5 |
| Sauerstoff . . . . . | — | 22,1 |
| Schwefel . . . . . | 1,2 | |
| | | 100,0 |

## II. Fibrin und verwandte Stoffe.

1) Fibrin des Blutes (Blutfaserstoff). Auch das Blutfibrin kommt in einer löslichen und einer unlöslichen Modification vor. Das Verhalten des löslichen Fibrins ist so gut wie unbekannt, weil dasselbe freiwillig und rasch in die unlösliche Form übergeht. Weder Essigsäure noch Ammoniak fällen aus dem von Blutkörperchen befreiten Froschblut Fibrin aus; Aether schlägt daraus Fibrin, aber kein Albumin nieder (J. Müller). Der Zutritt von Sauerstoff hat auf die Zeit der Abscheidung des Fibrins wohl Einfluss, aber durch Abhaltung desselben lässt sich das Eintreten der Gerinnung nicht verhindern. Bezüglich der Eigenschaften des Fibrins verweisen wir auf Art. Blut, Bd. I. S. 879, und tragen nur Folgendes nach.

Das Verhalten des Blutfibrins gegen Wasser, welches mit $^1/_{10}$ Proc.

Digitized by Goog

Salzsäure versetzt ist, ist eigenthümlich. Das Fibrin quillt darin zu einer gallertartigen Masse auf, ohne sich in bemerklicher Menge zu lösen; nach Zusatz von stärkerer Salzsäure schrumpft die Gallerte auf ihr früheres Volum zusammen und quillt in reinem Wasser wie ein Schwamm wieder auf. Lehmann[1]) fand, dass sowohl venöses, als auch arterielles Blutfibrin des Schweines sich mit Leichtigkeit in Salpeterwasser löse, ebenso in den meisten Fällen das des Menschen, während er die Unlöslichkeit des Fibrins aus arteriellem Ochsenblut bestätigte.

Das gekochte oder lange Zeit unter Alkohol aufbewahrte Fibrin lässt sich durch seine Reactionen von gekochtem Albumin nicht unterscheiden. Die Zusammensetzung desselben ist aber hinsichtlich des Kohlenstoff- und Stickstoffgehalts verschieden von der des Albumins, wie neuere Analysen überzeugend darthun.

Zusammensetzung des bei 130—140° getrockneten Blutfibrins:

| | Rüling | Dumas u. Cahours | Mulder | Melsens | Unger u. Strecker |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 52,1 | 52,5 — 52,8 | 52,5 | — | — — |
| Wasserstoff . | 7,1 | 6,9 — 7,0 | 6,9 | — | — — |
| Stickstoff . . | — | 17,5 — 16,8 | 15,5 | 17,7 | 17,2 — 17,6 |
| Sauerstoff . . | — | — — | 24,0 | — | — |
| Schwefel . . | 1,3 | — — | 1,1 | — | — — |
| | | | 100,0 | | |

Das Fibrin enthält, auch nach wiederholtem Aufquellen und Fällen mit Salzsäure eine gewisse Menge von Aschenbestandtheilen, worunter Eisen nie fehlt.

2) Fleischfibrin (Muskelfaserstoff). Die Muskeln enthalten als wesentlichen Bestandtheil einen eigenthümlichen Stoff neben Bindegewebe, Nerven, Blut- und Lymphgefäfsen, welchen man früher seiner physikalischen Beschaffenheit wegen mit dem Blutfibrin für identisch hielt. Wie Liebig[2]) zeigte, ist dieser Muskelfaserstoff in seinen Eigenschaften sehr verschieden von dem Blutfibrin und kommt in seiner Zusammensetzung mit dem Albumin überein.

Man trennt das Fleischfibrin leicht von den ihm beigemengten Stoffen, indem man feingehacktes und mit Wasser ausgezogenes Muskelfleisch mit sehr verdünnter Salzsäure (von $^1/_{10}$ Proc. Gehalt) übergiefst und die dickliche, von Fett trübe Flüssigkeit filtrirt. Beim Neutralisiren mit einem Alkali entsteht ein gallertartiger weifser Brei, der sich in überschüssigem Alkali leicht löst. Man wäscht denselben mit Wasser aus, trocknet ihn und entfernt durch Behandlung mit Aether Spuren von Fett.

Der durch Ammoniak aus der salzsauren Lösung erhaltene Niederschlag löst sich leicht in Kalkwasser auf; beim Kochen gerinnt diese Lösung wie Albumin. Das mit Wasser gekochte Fleischfibrin ist in Kalkwasser unlöslich. In der Lösung desselben in verdünnter Salzsäure entsteht auf Zusatz von Kochsalz oder anderen Salzlösungen ein Gerinnsel, welches in viel Wasser sich wieder löst. Die Zusammensetzung des bei 120° getrockneten Fleischfibrins ist:

---

[1]) Physiol. Chemie. Bd. I, S. 360.
[2]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 23, S. 125.



Digitized by Google

| | Strecker | Baumhauer | |
|---|---|---|---|
| | a | b | c |
| Kohlenstoff . . . . | 54,8 | 53,3 | 54,7 |
| Wasserstoff . . . . | 7,3 | 7,1 | 7,0 |
| Stickstoff . . . . . | 16,2 | 15,3 | 15,6 |
| Sauerstoff . . . . . | 20,6 | 23,1 | 21,2 |
| Schwefel . . . . . | 1,1 | 1,2 | 1,5 |
| | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

a stellt das Mittel zweier Analysen von in Salzsäure gelöstem und durch Ammoniak gefälltem Fleischfibrin dar; die Analyse b wurde mit Muskelfasern des Tungfisches, c mit einem durch Auflösen derselben Muskelfasern in Essigsäure und Fällen mit Ammoniak erhaltenen Stoff angestellt.

### III. Caseïn (Käsestoff). Vgl. Art. Caseïn, Bd. II, S. 90.

Die einfachste Methode, das Caseïn aus Milch in reinem Zustande darzustellen, ist folgende: Milch, die mit ihrem gleichen Volum Wasser vermischt ist, wird mit Salzsäure so lange versetzt, bis sich ein voluminöses Coagulum, von einer gelblichen Flüssigkeit getrennt, erkennen lässt. Man seiht durch einen leinenen Beutel die Flüssigkeit ab und vertheilt den Niederschlag in mit Salzsäure angesäuertem Wasser, welches man durch Abseihen entfernt. Diese Operation wird noch ein- oder zweimal wiederholt. Wäscht man hierauf den Rückstand mit Wasser aus, so findet bald ein solches Aufquellen statt, dass nach einiger Zeit die Masse kein Wasser mehr durchlässt. Die Masse wird nun aus dem Beutel genommen und in 40° warmem Wasser vertheilt, worin sie sich bald löst. Die Lösung lässt sich filtriren und hierdurch von beigemengtem Fett trennen. Durch sorgfaltige Neutralisation mit kohlensaurem Natron scheidet sich das gelöste Caseïn ab, welches mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und mittelst Aether von Spuren beigemengten Fettes befreit wird (Bopp).

Mulder[1]) und Schlossberger geben an, das Caseïn in zwei oder drei von einander verschiedene Stoffe zerlegt zu haben. Sättigt man Milch mit Kochsalz, so trennen sich die Fettkügelchen von der Flüssigkeit, welche letztere abfiltrirt werden kann. Auf dem Filter bleibt auch nach langem Auswaschen eine stickstoffhaltige Substanz bei der Butter zurück. Versetzt man die abfiltrirte helle Flüssigkeit mit wenig Salzsäure, so entsteht ein Niederschlag und die davon abfiltrirte Flüssigkeit gerinnt beim Kochen abermals. Es ist nun eine schon lange bekannte Erfahrung, dass bei dem Sauerwerden der Milch ein Zeitpunkt eintritt, in welchem noch kein Käsestoff sich ausgeschieden hat und dass beim Kochen einer solchen schon sauer reagirenden Flüssigkeit die vollständige Abscheidung des Caseïns erfolgt. Auf dieselbe Weise liefse sich auch das Eisenoxyd z. B. scheinbar in verschiedene Stoffe trennen, indem man durch Ammoniak aus seiner Lösung zuerst einen Theil niederschlüge, und hierauf durch Erhitzen zum Kochen einen andern.

Mulder[2]), sowie Schlossberger[3]), glaubten auch eine Scheidung des Caseïns in zwei Stoffe dadurch nachweisen zu können, dass sie

[1]) Liebig's Frage, v. Mulder, S. 128.
[2]) Berzelius Jahresbericht, Bd. 26, S. 910.
[3]) Annalen der Chemie u. Pharmacie, Bd. 58, S. 92.

Digitized by Google

eine Lösung des salzsauren Caseïns in Wasser mit etwas kohlensaurem Ammoniak versetzten, von dem Niederschlag, welcher den einen Stoff enthalten sollte, abfiltrirten und die Lösung mit Salzsäure versetzten, wodurch der zweite Stoff niedergeschlagen werde. Bopp[1]) hat indessen die Ursache des Irrthums, auf welche auch schon Berzelius hindeutete, darin erkannt, dass aus der Lösung des salzsauren Caseïns durch kohlensaures Ammoniak entweder nicht Alles gefällt wurde, oder durch einen kleinen Ueberschuss von Ammoniak ein Theil wieder in Lösung überging. In beiden Fällen wird durch überschüssig zugesetzte Salzsaure ein in säurehaltigem Wasser unlöslicher Niederschlag von salzsaurem Caseïn erhalten.

Die Eigenschaften des Caseïns sind je nach seiner Bereitungsweise etwas verschieden, was aber nur von fremden, dem organischen Körper beigemengten Stoffen herrührt. So löst sich z. B. das durch Lab aus alkalischer oder neutraler Milch gefällte Caseïn fast gar nicht oder nur sehr schwierig in kohlensaurem Natron, während der durch Säuren aus der Milch gefällte Stoff mit Leichtigkeit von kohlensauren Alkalien aufgenommen wird. Behandelt man indessen ersteres Caseïn mit verdünnten Säuren, so entzieht man demselben eine beträchtliche Menge von phosphorsaurem Kalk (etwa 6 Proc.) und das Caseïn löst sich nun in verdünnten kohlensauren Alkalien leicht auf. Die Ursache der Unlöslichkeit war die Gegenwart von phosphorsauren Erdalkalien, welche dem Caseïn in alkalischen Flüssigkeiten hartnackig anhängen.

Als charakteristische Reaction des Caseïns lässt sich nur die Fällung desselben durch die Schleimhaut des Kälbermagens (Lab) betrachten. Das Caseïn wird indessen weit leichter als geronnenes Albumin oder Fibrin von kohlensauren Alkalien, sowie von Ammoniak aufgelöst. Auch in Kalkwasser löst es sich auf und wird beim Kochen zum Theil in Verbindung mit Kalk gefällt, während ein anderer Theil gelöst bleibt. Beim Kochen mit Kalkmilch lässt sich indessen alles Caseïn niederschlagen. Alkalische Caseïnlösungen werden in ähnlicher Weise gefällt, wenn man sie mit Chlorcalcium oder schwefelsaurer Magnesia versetzt und zum Kochen erhitzt. Wird zu einer alkalischen Caseïnlösung verdünnte Salzsäure tropfenweise gebracht, so scheidet sich bei einem gewissen Punkte Caseïn ab, welches durch mehr Salzsäure gelöst und bei weiterem Zusatz von Säure wieder als salzsaures Caseïn gefällt wird. Das salzsaure Caseïn wird auch von Alkohol in beträchtlicher Menge gelöst und durch Aether daraus in weifsen Flocken abgeschieden. Auch in alkalihaltigem Weingeist löst sich das Caseïn leicht auf. Seine Zusammensetzung kommt der des Albumins sehr nahe und unterscheidet sich von der des Eiweifses hauptsächlich durch einen geringeren Schwefelgehalt.

Die Zusammensetzung des bei 130—140° getrockneten Caseïns ist nach Abzug von 1—6 Proc. Asche:

| | Dumas u. Cahours | Mulder | Rüling | Walther |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 53,6 | 53,7 | 53,5 | — |
| Wasserstoff | 7,1 | 7,1 | 7,1 | — |
| Stickstoff | 15,8 | 15,6 | — | — |
| Sauerstoff + Schwefel | 23,5 | 23,6 | — | — |
| Schwefel | | | 1,0—0,9 | 1,0—0,9 |
| | 100,0 | 100,0 | | |

[1]) Annalen der Chemie u. Pharmacie, Bd. 69, S. 19.

Digitized by Google

## B. In den Pflanzen vorkommende Stoffe.

In allen Pflanzen finden sich stickstoff- und schwefelhaltige Stoffe, welche mit den im Vorhergehenden beschriebenen Blutbildern die gröfste Aehnlichkeit haben. In der That stimmen die allgemeinen Eigenschaften genau mit denen der Blutbilder überein, und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sind die Unterschiede nicht gröfser, als die der thierischen Blutbilder unter sich. Diese Stoffe kommen zum Theil in den Pflanzensäften gelöst vor und scheiden sich beim Stehen des Saftes freiwillig aus — Pflanzenfibrin —, oder sie gerinnen beim Erwärmen der Lösung — Pflanzenalbumin. — Andere Stoffe zeigen hinsichtlich ihrer Eigenschaften mit dem Caseïn grofse Aehnlichkeit. Häufig kommen in einem und demselben Pflanzentheil sowohl Albumin, als auch Caseïn oder Fibrin vor.

Pflanzenalbumin. Das Albumin findet sich gelöst in den Pflanzensäften, welche eine neutrale oder schwach saure Reaction besitzen, und gerinnt beim Erhitzen derselben auf 60—75°. Man kann dieses Albumin leicht aus den Kartoffeln darstellen, indem man sie auspresst, den Saft filtrirt und hierauf zum Sieden erhitzt. Dieses Albumin hinterlässt beim Verbrennen 1,4 Proc. Asche. (Rüling). Übergiefst man in Scheiben zerschnittene Kartoffeln mit sehr verdünnter Schwefelsäure (von 2 Proc. Gehalt), bringt nach 24 Stunden die Flüssigkeit mit frischen Kartoffeln zusammen und wiederholt dies mehrmals, so enthält die Flüssigkeit viel Albumin gelöst, welches nach der Neutralisation mit Kali beim Sieden in dicken weifsen Flocken gerinnt. Der Niederschlag wird gewaschen, getrocknet und mit Aether ausgezogen.

Auch das Weizenmehl enthält lösliches Albumin, welches sich daraus in unlöslicher Form darstellen lässt, wenn man das Mehl in Wasser vertheilt, die Flüssigkeit durch Stehenlassen klärt und hierauf zum Kochen erhitzt. Beim Abdampfen scheidet sich noch mehr davon ab. Es wird durch Behandlung mit Alkohol und Aether gereinigt und enthält hierauf 8,5 Proc. Asche (Dumas u. Cahours).

Die Zusammensetzung des Pflanzenalbumins ist nach Abzug der Asche:

| | a | b | c | d | e |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 53,7 | 53,1 | — | — | — |
| Wasserstoff | 7,1 | 7,2 | — | — | — |
| Stickstoff | 15,6 | — | — | — | — |
| Sauerstoff | 23,6 | — | — | — | — |
| Schwefel | | 0,97 | 0,79 | 1,0 | 0,77 |
| | 100,0 | | | | |

a Analyse des Albumins aus Weizenmehl, von Dumas und Cahours, b aus Kartoffeln, von Rüling, c aus Erbsen, d aus Weizen und e aus Roggen, von Mulder analysirt.

Pfanzenleim (Gliadin), Bestandtheil des Klebers. Man gewinnt den Pflanzenleim, indem man zuerst durch Kneten eines steifen Teigs von Weizenmehl, während ein dünner Wasserstrahl darauf fliefst, sogenannten Kleber darstellt, und diesen wiederholt mit schwachem Alkohol auskocht. Beim Erkalten des Weingeistes scheidet sich ein Körper in Flocken ab; ein anderer bleibt gelöst und kann durch Verdunsten der Lösung erhalten werden. Der Rückstand wird durch Behandlung mit Aether von einer bedeutenden Menge beigemengten Fetts befreit. Die

Digitized by Goog

beim Erkalten der alkoholischen Lösung ausgeschiedenen Flocken wurden von Dumas mit dem Namen Pflanzencaseïn belegt. Der in Alkohol gelöst gebliebene Stoff (Glutin nach Dumas) löst sich nicht in Wasser auf, sondern bildet damit eine zähe, knetbare Masse.

Die Zusammensetzung des letzteren ist, nach dem Trocknen bei 130—148 °:

| | Dumas u. Cahours | Mulder |
|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 53,3 | 53,8 |
| Wasserstoff . . . . . | 7,2 | 7,0 |
| Stickstoff . . . . . | 15,9 | 15,5 |
| Sauerstoff . . . . . | 23,6 | 22,8 |
| Schwefel . . . . . | | 0,9—1,0 |
| | 100,0 | 100,0 |

Pflanzenfibrin (unlösliches Pflanzenalbumin nach Berzelius). Mit diesem Namen bezeichnet Liebig den in kochendem Alkohol unlöslichen Bestandtheil des Klebers. Hat man den Kleber wiederholt mit Weingeist ausgekocht, bis dieser beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterlässt, so bleibt eine grauweifse, elastische Masse, welche noch etwas Stärkemehl und Getreidehülsen eingemengt enthält. Durch Auflösen in verdünntem Kali kann das Pflanzenfibrin hiervon getrennt und durch Neutralisation mit Essigsäure wieder gefällt werden. Durch Behandlung mit Aether wird es von Fett befreit. Man kann den mit Weingeist erschöpften Kleber auch in sehr verdünnter Salzsäure auflösen, welche das Fibrin leicht aufnimmt und bei der Neutralisation wieder fallen lässt. Die salzsaure Lösung verhält sich genau wie die gleiche Lösung des Muskelfibrins; sie wird auf Zusatz von Kochsalz in dicken Flocken gefällt. Nach dem Trocknen stellt es eine bräunliche, hornartige Masse dar, welche in kaltem Wasser wieder die frühere Beschaffenheit annimmt. Es löst sich in verdünnter Essigsäure, Phosphorsäure und Salzsäure, Kali, Ammoniak, und wird bei der Neutralisation dieser Flüssigkeiten gefällt. Nach dem Kochen mit Wasser ist es in Ammoniak nicht mehr löslich. Das bei dem Stehen der ausgepressten Pflanzensäfte sich freiwillig abscheidende grüne Satzmehl der Pharmaceuten ist nicht näher untersucht.

Die Zusammensetzung des aus Kleber dargestellten Pflanzenfibrins ist:

| | Jones | Rüling | Mulder |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 53,1 | 53, 6 | — |
| Wasserstoff . . . . . | 7,0 | 7,2 | — |
| Stickstoff . . . . . | 15,6 | — | — |
| Sauerstoff . . . . . | 24,3 | — | — |
| Schwefel . . . . . | | 1,1 | 0,7 |
| | 100,0 | | |

Mulder bestimmte nur den Schwefelgehalt des längere Zeit gekochten, in Kali gelösten und mit Essigsäure gefällten Pflanzenfibrins.

Legumin (Pflanzencaseïn). Mit dem Namen Legumin bezeichnete Braconnot einen, dem thierischen Caseïn in seinen Reactionen ähnlichen Stoff, welcher sich in beträchtlicher Menge in dem Samen der Leguminosen (z. B. der Erbsen) vorfindet. Derselbe wurde von Liebig Pflanzencaseïn genannt; die Darstellung und Eigenschaften dieses Stoffes sind ausführlich in Art. Caseïn, Bd. II. S. 92, beschrieben.

Digitized by Google

In den süfsen und bitteren Mandeln, sowie in vielen andern ölreichen Samen ist in reichlicher Menge ein Stoff vorhanden, welcher bei der Behandlung mit Wasser in Lösung übergeht und durch Essigsäure daraus gefällt wird. Dieser von dem Legumin der Hülsenfrüchte verschiedene Körper wurde von Dumas und Cahours[1]) genauer untersucht und gleichfalls mit dem Namen Legumin bezeichnet. Sie beschreiben die Eigenschaften dieses Legumins in folgender Weise. Aus concentrirter Lösung wird es durch verdünnte Essigsäure als perlmutterglänzende, schillernde Masse gefällt; aus verdünnter Lösung scheidet es sich in Flocken ab. In Alkohol und in Aether ist es sowohl in der Kälte als in der Wärme unlöslich. Kochendes Wasser löst es gleichfalls nicht; kaltes Wasser nimmt dagegen bedeutende Mengen davon auf, die sich beim Erwärmen der Lösung auf eine dem Siedepunkt nahe Temperatur in zusammenhängenden, dem Albumin ähnlichen Flocken abscheiden. (Die wässerige Lösung des Pflanzencaseïns aus Erbsen gerinnt nicht beim Sieden.) In concentrirter Essigsäure schwillt das perlmutterglänzende Legumin auf und wird durchscheinend; der mit Essigsäure verbundene Stoff löst sich hierauf in kochendem Wasser. Beim Verdampfen bleibt eine gummiartig aussehende Substanz zurück, welche sich in Wasser wieder löst und die Zusammensetzung des ursprünglichen Legumins besitzt. Schwache Essigsäure fällt die Leguminlösungen; überschüssige Säure löst den Niederschlag auf, der durch Neutralisation mit Ammoniak wieder abgeschieden wird und durch mehr Ammoniak abermals in Lösung übergeht. Pflanzencaseïn aus Hülsefrüchten wird unter diesen Umständen nicht gelöst. Durch Lab wird das Legumin aus seinen Lösungen nach einiger Zeit vollständig gefällt.

Norton[2]) bestätigte die Unterschiede zwischen dem aus Mandeln und dem aus Erbsen dargestellten Stoffe, und bemerkt aufserdem, dass die Lösung des ersteren in Ammoniak durch essigsaures Bleioxyd in Flocken gefällt, die des letzteren dadurch nur getrübt wird.

Eine ähnliche, durch Wasser ausziehbare Substanz findet sich in dem Hafer; sie ist im Art. Avenin (Suppl. S. 426) näher beschrieben.

Die Angaben über die Zusammensetzung des Legumins weichen besonders hinsichtlich des Stickstoffgehalts ab; wir geben die Resultate, welche wir für die zuverlässigsten im Kohlenstoffgehalt halten.

| | a | b | c | d | e | f | g | h |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 50,5 | 50,5 | 50,7 | 50,8 | 50,6 | 50,7 | 50,5 | 50,7 |
| Wasserstoff | 6,9 | 6,6 | 6,8 | 6,7 | 6,8 | 6,6 | 6,6 | 6,5 |
| Stickstoff | 18,1 | 18,2 | 17,6 | 18,7 | 16,5 | 15,8 | 17,3 | 14,1 |
| Sauerstoff | | | | | 25,6 | 23,8 | 24,2 | |
| Schwefel | 24,5 | 24,7 | 24,9 | 23,8 | 0,5 | 0,8 | 0,3 | 28,7 |
| Phosphor | | | | | — | 2,3 | 1,0 | |
| | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

a, b, c, d wurden von Dumas und Cahours analysirt. a, Pflanzencaseïn aus Erbsen mit 1,9 Proc. Asche; b, aus Linsen 0,46 Proc. Asche; c, aus Bohnen 0,46 Proc. Asche; d, Mittel der genau übereinstimmenden Analysen des Legumins aus süfsen und bittern Mandeln, Pflaumen und Aprikosenkernen, weifsem Senf und Haselnüssen von 0,5 bis 1,2 Proc. Aschen-

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. [3.] VI. 427.
[2]) Sillim. Amer. Journ. Bd. V. S. 22.

Digitized by Google

gehalt; e, Pflanzencaseïn aus Erbsen, von Rüling analysirt, 0,60 Proc. Asche; f und g, Analysen von Norton, f, Pflanzencaseïn aus Erbsen, in Ammoniak gelöst, durch Essigsäure gefällt, 0,8 Proc. Asche, g, Legumin aus Mandeln, in gleicher Weise behandelt, 0,17 Proc. Asche; h, Pflanzencaseïn aus Bohnen, von Rochleder analysirt, Aschengehalt 1,6 Proc.

## Verwandlungen der Blutbilder.

Das sorgfältige Studium der Zersetzungsproducte eines organischen Stoffes ist das einzige Mittel, zur genauen Kenntniss seiner Zusammensetzung und Constitution zu gelangen, welches in um so ausgedehnterem Maafse anzuwenden ist, wenn durch ein hohes Aequivalent und durch wechselnde Verbindungsverhältnisse die Ermittelung der chemischen Formel schwierig gemacht ist. Unter allen organischen Körpern sind aber die Blutbilder am complexesten und es bedarf daher noch ausgedehnterer Untersuchungen, um allmälig, von den bekannten einfacheren Verbindungen ausgehend, stufenweise zur genauen Kenntniss dieser wichtigen Verbindungen zu gelangen. Wir theilen in dem Folgenden die in dieser Hinsicht bis jetzt gewonnenen Resultate mit.

1) Verwandlungen durch Alkalien. a. Durch verdünnte Kalilauge. Wie erwähnt, lösen sich alle Blutbilder in verdünntem Kali auf, besonders leicht bei gelindem Erwärmen. Nimmt man die Lösung in der Kälte vor und fällt sogleich wieder durch Neutralisation mit einer Säure, so scheint in den meisten Fällen keine Veränderung des Stoffes stattgefunden zu haben. Erwärmt man dagegen die Lösung auf 50—60°, so tritt eine Zersetzung ein, welche sich unter Anderem durch eine Bildung von Schwefelkalium zu erkennen giebt. Auf Zusatz eines Tropfens von Bleilösung entsteht nunmehr eine Abscheidung von Schwefelblei. Fällt man nach mehrstündiger Digestion der Lösung durch Zusatz von Essigsäure, so scheidet sich ein weifser, organischer Stoff ab, welchen Mulder[1]) früher für die von Schwefel und Phosphor befreite Grundlage aller Blutbilder hielt und mit dem Namen Proteïn bezeichnete. Mulder erklärte die Entstehung dieses Körpers durch die Annahme, der Schwefel des organischen Stoffes vereinige sich mit dem Kalium, der Phosphor mit dem Sauerstoff des Kalis zu Phosphorsäure, so dass das Proteïn frei von Schwefel und Phosphor in dem Kali gelöst bleibe. Es ist nun einleuchtend, dass dies nur in dem Falle geschehen könnte, wenn auf 5 Aeq. Schwefel in sämmtlichen Blutbildern 1 Aeq. Phosphor vorhanden wäre. Mulder nahm indessen hierauf keine Rücksicht und berechnete in den verschiedenen Blutbildern wechselnde Mengen von Schwefel und Phosphor. Der Schwefelgehalt des sogenannten Proteïns blieb unbemerkt, bis Liebig bei Wiederholung der Darstellung des Proteïns die Beobachtung machte, dass der aus der alkalischen Lösung der Blutbilder durch Essigsäure gefällte Stoff, auch wenn in der Flüssigkeit sich Schwefelkalium gebildet hatte, stets schwefelhaltig ist. Diese Versuche wurden von Laskowski[2]) weiter fortgesetzt und bestätigt, welcher fand, dass selbst die nach langem Kochen der Blutbilder mit Kali durch Essigsäure gefällten Körper, welche durch ihre Eigenschaften sich als weitere

[1]) Natuur en Scheik. Archief I. 6. p. 119.
[2]) Annalen der Chemie u. Pharmacie, Bd. 68, S. 162.

Digitized by Google

Zersetzungsproducte des Proteïns charakterisirten, noch einen kleinen Schwefelgehalt zeigten.

Mulder hat hierauf, ohne auf seine frühere Erklärung Rücksicht zu nehmen, behauptet, dass der Schwefel in den Blutbildern sich gegen Alkalien verhalte, als ob er frei und nur mit dem organischen Körper gemengt sey; der Schwefel trete zum Theil an das Kalium, zum Theil an den Sauerstoff des Kalis, und bilde Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali, welches letztere indessen durch keinen Versuch nachgewiesen wurde. Auf Zusatz von Essigsäure werde die unterschweflige Säure zerlegt und dem Niederschlag von Proteïn menge sich freier Schwefel bei. Um diese vermeintliche Einmengung von Schwefel zu vermeiden, änderte er seine frühere Beschreibung der Darstellung des Proteïns dahin ab, dass man die Lösung des Blutbilders in Kalilauge (von $^1/_2$ bis 2 Proc. Gehalt) auf dem Sand- oder Wasserbade so lange erwärme, als die Schwefelreaction auf Zusatz von Bleilösung noch zunehme, und die Flüssigkeit alsdann in einer offenen Schale der Einwirkung der Luft mehrere Tage aussetze, worauf man durch Neutralisation mit einer Säure schwefelfreies Proteïn erhalte. Der Niederschlag sey endlich mit Wasser, Alkohol und Aether auszuziehen, und sey nicht rein, wenn man darin noch Schwefel oder Schwefelsäure fände. Die Probe, welche Mulder zur Entdeckung des Schwefelgehalts eines Stoffes gewöhnlich anwendete, bestand darin, dass er einen Theil davon mit etwas Kalilauge auf einem Silberblech erhitzte, wobei die Entstehung eines schwarzen Fleckens die Anwesenheit von Schwefel anzeigte. Körper, in welchen auf diese Weise noch eine geringe Spur von Schwefel zu erkennen sey, gäben nach dem Verbrennen mit Salpeter und Kali keinen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt mit Barytlösung. Solche Körper nenne er im gewöhnlichen Sinne schwefelfrei. Auf welche Weise das Austreten des Phosphors jetzt zu erklären sey, wurde nicht erwähnt.

Die Versuche Mulder's wurden in dem Gieſsener Laboratorium wiederholt. Fleitmann zeigte, dass nach dem neuen Verfahren gleichfalls kein schwefelfreier Körper erhalten werde, und dass der Schwefelgehalt des aus Eiweifs dargestellten sogenannten Proteïns nur unbedeutend geringer sey, als der des Eiweifses selbst. Fleitmann zeigte ferner, dass dieser Schwefelgehalt weder von beigemengtem Schwefel, noch von Schwefelsäure herrühren könne. Mulder[1]) erkannte nun selbst den Schwefelgehalt seines Proteïns an; er erklärte, dass fortan von der Existenz eines schwefelfreien Proteïns keine Rede mehr seyn könne. Schwefel und Phosphor seyen in den Blutbildern als Sulphamid ($SNH_2$) und Phosphamid ($PNH_2$) (zwei hypothetische Stoffe) enthalten, verbunden mit einem organischen Stoff; bei der Behandlung mit Kalilauge werde das Sulphamid (und in ähnlicher Weise das Phosphamid) unter Aufnahme von Wasser in unterschweflige Säure und Ammoniak zerlegt ($2SNH_2 + 2HO = S_2O_2 + 2NH_3$). Die unterschweflige Säure vereinige sich mit dem nämlichen Stoff, welcher früher mit dem Sulphamid verbunden gewesen sey, und diese Verbindung werde durch Zusatz von Essigsäure gefällt. Auf den hypothetischen Körper, welcher mit Sulphamid und unterschwefliger Säure sich vereinigen könne, überträgt Mulder jetzt den Namen Protein. Gründe für das Vorhandenseyn von $SNH_2$ und $S_2O_2$ in diesen Körpern sind keine vorgebracht worden, und

[1]) Chemische Untersuchungen v. Mulder, Bd. I. u. II. Frankfurt 1847.

Digitized by Google

das Auftreten von Schwefelkalium bei der Behandlung der Blutbilder mit Kalilauge zeigt deutlich, dass der Vorgang der Zersetzung nicht in der von Mulder angegebenen Weise durch Spaltung des Sulphamids in unterschweflige Säure und Ammoniak vor sich geht. Nach dieser neuen Erklärungsweise ist ferner nicht einzusehen, weshalb der von Mulder früher so sehr hervorgehobene Luftzutritt nothwendig seyn sollte. Was nun auf der anderen Seite die Identität des aus den verschiedenen Blutbildern auf die angegebene Weise dargestellten Stoffes anlangt, so fehlen zur Zeit noch alle Beweise dafür, während verschiedene Gründe dagegen sprechen.

Sogenanntes Proteïn; 1) aus Eiweifs. Die Darstellung dieses Stoffes ist oben beschrieben. Versetzt man die alkalische Lösung desselben mit Essigsäure, so tritt erst eine käsige Fällung ein, nachdem die Lösung schon stark sauer reagirt. Nach dem Trocknen bei 100° erhält man eine hornartig durchsichtige, harte und spröde Masse von gelblich weifser Farbe. Sie wird von Wasser nicht benetzt, wohl aber von Weingeist, der eine geringe Menge löst. In Essigsäure und in Ammoniak löst sie sich leicht auf. 2) Aus Caseïn. Löst man Caseïn in Kalilauge von $^1/_2$ Proc. Gehalt in gleicher Weise auf, so wird durch Essigsäure ein anderer Körper gefällt, welcher sich als eine in feuchtem Zustande klebrige und harzartige Masse absetzt. Die Zusammensetzung dieses Stoffes weicht von der des vorhergehenden ab. 3) Aus Fibrin. Eine Lösung von Fibrin in Kalilauge von 1 Proc. Gehalt (unter Beobachtung der erwähnten Verhältnisse) giebt mit Essigsäure einen flockigen Niederschlag.

Die Zusammensetzung dieses sogenannten Proteïns ist:

| | Aus Albumin. | | | Aus Caseïn. | | Aus Fibrin. | Aus Legumin. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Dumas u. Cahours | Fleitmann | Mulder | Dumas u. Cahours | Mulder | Mulder | Mulder |
| Kohlenstoff | 54,4 | 54,0 | 53,6 | 54,3 | 54,9 | 53,1 | 52,9 |
| Wasserstoff | 7,1 | 7,2 | 7,0 | 7,1 | 7,1 | 6,9 | 6,9 |
| Stickstoff | 15,9 | 16,0 | 15,3-14,0 | 15,9 | 15,8 | 14,1 | 15,2 |
| Sauerstoff | — | — | — | 22,7 | 21,5 | 25,2 | 24,5 |
| Schwefel | 22,6 | 1,4-1,5 | 1,6 | | 0,7 | 0,7 | 0,5 |
| | 100,0 | | | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

Der Schwefelgehalt des aus Eieralbumin dargestellten Proteïns weicht nur wenig von dem des Albumins ab. Nichts desto weniger tritt bei der Behandlung des Eiweifses mit Kali eine ansehnliche Menge von Schwefel an das Kali und wird dadurch von dem organischen Stoff getrennt. Wenn dieses auf den ersten Anblick unbegreiflich zu seyn scheint, so giebt eine genauere Untersuchung des Verhaltens der Blutbilder gegen verdünntes Kali darüber doch vollkommenen Aufschluss. Bei dieser Behandlung findet nämlich nicht etwa, wie man früher annahm, ein blofses Austreten von Schwefel, sondern eine vollständige Zersetzung statt, und das durch Fällen mit Essigsäure erhaltene Proteïn stellt nur einen Theil der dabei auftretenden organischen Producte dar. Eine Entwickelung von Ammoniak ist schon von Mulder beobachtet worden; durch das Ausfällen mit Ammoniak erhält man bei dem Albumin kaum die Hälfte des angewandten Stoffes wieder; das Uebrige bleibt in der Flüssigkeit in Form einer durch Essigsäure nicht fällbaren Verbindung gelöst. Dieselben können zum Theil durch Einleiten von Chlor gefällt werden. Der

Digitized by Google

durch Essigsäure entstandene Niederschlag ist zuletzt auch keine einfache Verbindung; behandelt man denselben nämlich mit kochendem Alkohol, so löst sich ein Theil davon auf, während ein anderer, als in Alkohol unlöslich, zurückbleibt (Mulder).

Hinsichtlich der Quantität Schwefel, welche bei der Behandlung der Blutbilder mit Kalilauge an das Kali tritt, zeigen sich bei den verschiedenen Stoffen Unterschiede. Digerirt man dieselben mit verdünnter Kalilauge und Wismuthoxydhydrat, so wird das gebildete Schwefelkalium augenblicklich zersetzt und Schwefelwismuth gebildet, während der nicht an das Kalium tretende Theil des Schwefels in der organischen Substanz gebunden bleibt. Setzt man nach längerem Digeriren überschüssige Essigsäure zu, so löst sich Alles, mit Ausnahme des Schwefelwismuths, auf, und die Bestimmung des Schwefelgehalts des letzteren durch Schmelzen mit Kali und Salpeter giebt die Menge des an das Kali in der Form von Schwefelkalium getretenen Schwefels an. Fleitmann fand für die Blutbilder folgende Verhältnisse der beiden Schwefelmengen:

| | Totaler Schwefelgehalt. | Hiervon ausgetreten als KS. | Schwefelgehalt des sog. Proteïns. |
|---|---|---|---|
| Blutalbumin . . . . | 1,3 | 1,0 | unbestimmt |
| Fibrin . . . . . | 1,2 | 0,5 | 0,7 |
| Globulin . . . . . | 1,2 | 0,3 | unbestimmt |
| Caseïn . . . . . | 0,9 | 0,07 | 0,7 |

Diese Zahlen zeigen deutlich, dass nicht nur die Quantität des Schwefels in den Blutbildern verschieden ist, sondern dass derselbe darin auch in verschiedener Verbindungsweise enthalten ist. Während nämlich ein Theil des Schwefels sich verhält wie der Schwefel im Cystin und bei der Behandlung mit Kali Schwefelkalium bildet (unter Eintreten von Sauerstoff oder Austreten von Wasserstoff), wird ein anderer Theil desselben von Kali nicht entzogen und verhält sich in dieser Beziehung wie der Schwefel im Taurin. Das Caseïn enthält fast sämmtlichen Schwefel in letzterer Form, das Blutalbumin den gröfsten Theil des Schwefels in ersterer Form.

Mulder versuchte den Schwefelgehalt des durch Essigsäure aus der alkalischen Lösung der Blutbilder niedergeschlagenen Stoffes zu vermehren, und indem er ein unterschwefligsaures Salz mit der Kalilösung vermischte (oder darin durch Kochen mit Schwefel diese Säure erzeugte) und hierauf Essigsäure zufügte, erhielt er Niederschläge, in welchen die Schwefelmenge 1,1 (bei Anwendung von Fibrin) bis 2,0 Proc. (bei Albumin) betrug. Diese Niederschläge sollen sich vollkommen in Essigsäure auflösen. Es ist aber einleuchtend, dass durch die Essigsäure die unterschweflige Säure zersetzt wurde und dass dem Niederschlag Schwefel beigemengt war, der seiner geringen Menge halber nicht bemerkt wurde.

Mulder berechnete die Zusammensetzung des hypothetischen Proteïns, indem er von der Zusammensetzung des Albumins eine dem Schwefel- und Phosphorgehalt desselben entsprechende Menge von $SNH_2$ und $PNH_2$ abzog und den Rest auf 100 Theile ergänzte. Indem er von dem sog. Proteïn den Schwefelgehalt in der Form von $S_2O_2$ in ähnlicher Weise in Rechnung brachte, erhielt er annähernd dieselbe Zusammensetzung. Es lässt sich nun leicht nachweisen, dass man eben so gut im ersten Falle $SNH_3$, im anderen $SO_2$ oder $SOH$ abziehen könnte und doch zu denselben Resultaten gelangte, so dass also die Uebereinstimmung der Zusammensetzung gar keinen Beweis für das Vorhanden-

Digitized by Google

seyn von $SNH_2$ oder $S_2O_2$ abgiebt. Die Schwefelmengen sind nämlich so gering, dass die verschiedenen Annahmen keinen gröfseren Unterschied bewirken, als ihn die einzelnen Analysen unter sich zeigen. Wenn es aber selbst richtig wäre, dass durch diese Rechnung eine übereinstimmende Zusammensetzung gefunden würde, so wäre dies noch kein Beweis, dass ein und derselbe Grundstoff in den Blutbildern verbunden mit $S_2O_2$ oder $SNH_2$ vorhanden ist. So kann man z. B. aus den gepaarten Taurinverbindungen durch Abzug einer aus dem Schwefelgehalt derselben abzuleitenden Menge von $S_2O_2H_2$ die Zusammensetzung der entsprechenden Glycocollverbindungen erhalten. Es wäre ungereimt, wenn man deshalb behaupten wollte, die Taurinverbindungen (z. B. die Choleïnsäure) enthielten denselben Grundstoff wie die Glycocollverbindungen (z. B. Cholsäure) verbunden mit $S_2O_2H_2$.

Der Vollständigkeit wegen führen wir indessen die nach Mulder's Ansichten berechnete Zusammensetzung dieser hypothetischen Stoffe an. Die Formel des hypothetischen Proteïns ist nämlich nach Mulder gegenwärtig: $C_{36}H_{27}N_4O_{12}$.

| | Aeq. | Berechnet | Eiweifs red. um $SNH_2$ u. $PNH_2$ | Protein aus Eiweifs red. um $S_2O_2$ | Blutalbumin red. um $SNH_2$ | Casein red. um $SNH_2$ | Protein aus Casein red. um $S_2O_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 36 | 54,7 | 55,5 | 54,9 | 55,0 | 54,8 | 55,5 |
| Wasserstoff | 27 | 6,8 | 7,1 | 7,2 | 7,1 | 7,1 | 7,2 |
| Stickstoff | 4 | 14,2 | 14,4 | 14,5 | 14,8 | 15,1 | 16,0 |
| Sauerstoff | 12 | 24,3 | 23,0 | 23,3 | 23,1 | 23,0 | 21,3 |
| | | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

| | Protein aus Muskelfleisch red. um $S_2O_2$ | Globulin red. um $SNH_2$ |
|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 55,5 | 55,8 |
| Wasserstoff . . . . . | 7,2 | 6,9 |
| Stickstoff . . . . . | 14,5 | 15,9 |
| Sauerstoff . . . . . | 22,8 | 20,4 |
| | 100,0 | 100,0 |

In dem Fibrin und dem Legumin nimmt Mulder 1 Aeq. Sauerstoff mehr an (Proteïnoxyd) und berechnet deren Zusammensetzung nach der Formel: $C_{36}H_{27}N_4O_{13}$.

| | Aeq. | Berechnet | Fibrin red. um $SNH_2$ | Protein aus Fibrin red. um $S_2O_2$ | Legumin red. um $SNH_2$ u. $PNH_2$ | Protein aus Legum. red. um $S_2O_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 36 | 53,6 | 53,8 | 53,8 | 53,5 | 53,3 |
| Wasserstoff | 27 | 6,7 | 6,9 | 7,0 | 6,8 | 7,0 |
| Stickstoff | 4 | 13,9 | 14,9 | 14,3 | 14,7 | 15,3 |
| Sauerstoff | 13 | 25,8 | 24,4 | 24,9 | 25,0 | 24,4 |
| | | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

b. Durch concentrirtes Aetzkali. Beim Kochen der Blutbilder mit concentrirter Kalilauge erfolgt eine weitergehende Zersetzung, so dass nach einiger Zeit durch Säuren kein Niederschlag mehr entsteht. Fährt man mit dem Kochen so lange fort, als sich noch Ammoniak entwickelt, neutralisirt die Flüssigkeit sodann mit Schwefelsäure, verdampft zur Trockne und zieht den Rükstand mit Alkohol aus, so lösen sich in diesem verschiedene Producte, unter welchen Mulder neben Leucin und

Digitized by Google

ameisensaurem Kali zwei Substanzen unterschieden und mit den Namen Erythroprotid und Protid bezeichnet hat. Das Erythroprotid scheidet sich beim Erkalten des Alkohols in öligen Tropfen aus, und bildet einen braunen, extractähnlichen, in Wasser löslichen Körper. Beim Verdunsten der erkalteten alkoholischen Lösung krystallisirt Leucin; fällt man die Mutterlauge mit neutraler Bleilösung, so wird Erythroprotid-Bleioxyd gefällt, und die davon abfiltrirte Lösung giebt mit dem Bleiessig einen neuen Niederschlag von Protid-Bleioxyd, durch dessen Zersetzung mit Schwefelwasserstoff Protid in Auflösung erhalten wird. Beim Verdunsten hinterbleibt das Protid als amorphe gelbe Masse. Diese Producte sind nicht genügend charakterisirt, um sie als eigenthümliche Stoffe betrachten zu können.

Die Zersetzungsproducte der Blutbilder durch Schmelzen mit Kalihydrat sind von Liebig[1]) und von Bopp[2]) zum Theil untersucht worden. Trägt man in schmelzendes Kalihydrat allmälig ein gleiches Gewicht Albumin (oder auch Fibrin, Caseïn), so entsteht unter Aufschäumen eine heftige Entwickelung von Ammoniak (welchem, nach Stenhouse, stets sauerstofffreie organische Basen in geringer Qualität beigemengt sind), worauf bald auch Wasserstoff und ein flüchtiger nach Fäces riechender Körper auftritt. Bei fortgesetztem Erhitzen wird die anfangs dunkelbraun gefärbte Masse heller; sobald die Masse gelb geworden ist, unterbricht man die Operation durch Zugiefsen von Wasser, neutralisirt in der Wärme mit Essigsäure, filtrirt und lässt erkalten. Nach mehreren Stunden füllt sich die ganze Lösung mit concentrisch gruppirten Nadeln von Tyrosin ($C_{18}H_{11}NO_4$) an, die man abfiltrirt. Das Filtrat wird zur Krystallhaut eingedampft, und die beim Erkalten abgeschiedene Krystallmasse mit Weingeist behandelt, welcher Leucin nebst etwas Tyrosin zurücklässt. Durch Auflösen in kochendem Wasser lassen sich beide leicht trennen, indem Leucin beim Erkalten gelöst bleibt, Tyrosin aber sich abscheidet. Der Alkohol enthält neben Leucin und essigsaurem Kali die Kalisalze von Valeriansäure und Buttersäure (letztere nur bei sehr starkem Schmelzen). Entfernt man das Kali durch Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Schwefelsäure, die überschüssige Schwefelsäure hierauf durch essigsaures Bleioxyd, und das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff, so krystallisirt beim Abdampfen eine neue Menge von Leucin. Zuletzt bleibt ein schmieriger Syrup (um so weniger, je weiter das Schmelzen mit Kali fortgesetzt wurde), der keine besondere Charaktere darbietet. Er enthält immer noch Leucin. Um die Valeriansäure oder Buttersäure aus der Schmelzung mit Kali abzuscheiden, löst man sie in Wasser und destillirt sie nach Zusatz von überschüssiger Weinsäure. Das Destillat wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit concentrirter Phosphorsäure destillirt, wobei die fetten Säuren in Oeltropfen übergehen und auf die bekannte Weise (durch theilweises Sättigen mit Kali) getrennt werden können.

2) Verwandlungen durch Säuren; a. durch Schwefelsäure und Salzsäure. Werden die getrockneten Blutbilder mit Schwefelsäurehydrat einige Stunden in Berührung gelassen, so quellen sie gallertartig auf; durch Zusatz von Wasser schlägt sich ein weifser, fester Kör-

---

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. LVIII, S. 127.
[2]) Ebendaselbst. Bd. LXIX, S. 20.

Digitized by Google

per nieder, der anfangs mit Wasser, später mit Alkohol von anhängender Schwefelsäure befreit, Schwefelsäure in chemischer Verbindung enthält. Mulder fand die Zusammensetzung dieser Verbindungen:

| | Albuminsulphat | Globulinsulphat | Caseïnsulphat | Proteïnsulphat |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . | 50,0 | — | — | 51,8 |
| Wasserstoff . . . | 6,9 | — | — | 6,5 |
| Stickstoff . . . . | 14,9 | — | — | — |
| Schwefel, Sauerstoff . . . | 19,8 | — | — | — |
| Schwefelsäure . | 8,3 | 8,63 | 8,45 | 5,0 |
| | 100,0 | | | |

Durch Fällen einer Albuminlösung (z. B. einer essigsauren) mit Schwefelsäure erhält man einen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Alkohol, 50,6 Proc. Kohlenstoff, 6,7 Proc. Wasserstoff und 4,2 Proc. Schwefelsäure enthält. Fällt man die Albuminlösung mit Salzsäure, so scheidet sich eine Verbindung eines organischen Körpers mit Salzsäure aus, die sich in Wasser löst. Der mit Alkohol gewaschene Niederschlag enthält 3,8 Proc. Salzsäure, 50,5 Proc. Kohlenstoff und 6,8 Proc. Wasserstoff (Mulder).

Bei dem Kochen der Blutbilder mit verdünnter Schwefelsäure (oder concentrirter Salzsäure) findet eine Auflösung und weiter gehende Zersetzung statt. Bei längerem Kochen färbt sich die Lösung violet oder blau, und bei Luftzutritt geht diese Farbe allmälig in braun über. Dass hierbei nur Humussäure und Ammoniak entstehe, wie Mulder früher gefunden zu haben vorgab, ist durch die Untersuchung Bopp's widerlegt worden. Nimmt man auf 1 Thl. trockener Substanz 3—4 Thle. Schwefelsäurehydrat und 12 Thle. Wasser, und kocht in flachen Schalen unter theilweiser Erneuerung des verdampften Wassers 24 Stunden lang, setzt hierauf überschüssige Kalkmilch zu und treibt das Ammoniak durch Kochen aus, so erhält man durch Filtration eine klare Flüssigkeit, während ein brauner, huminartiger Körper bei dem Kalk zurückbleibt. Aus dem Filtrat schlägt man durch verdünnte Schwefelsäure den in ziemlich bedeutender Menge gelösten Kalk nieder, fällt die gelöste Schwefelsäure durch essigsaures Bleioxyd, das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff, und erhält hierauf beim Abdampfen eine braune, extractartige Masse, welche beim ruhigen Stehen sich mit einer Menge von Krystallen anfüllt. Durch Behandlung der Masse mit Weingeist trennt man die aus Leucin und Tyrosin bestehenden Krystalle von dem in Alkohol leicht löslichen Syrup. Dampft man die alkoholische Lösung ein, so bilden sich in ihr nach längerem Stehen abermals Krystalle aus, die man durch rasches Abwaschen mit Wasser von dem syrupartigen Körper trennen kann. Diese Krystalle bestehen aus Leucin und einem noch nicht benannten Körper, welcher aus Weingeist in voluminösen Nadeln krystallisirt, beim Erhitzen in baumwollenartigen Flocken sublimirt, in Wasser, Salzsäure und Kali schwerlöslich, in absolutem Alkohol aber leicht löslich ist, und durch diese Eigenschaften von Leucin und Tyrosin leicht unterschieden und getrennt werden kann. Die syrupartige Masse, welche auf die angegebene Weise von den Krystallen getrennt wurde, besitzt einen süfsen Geschmack (von Glycocoll herrührend?); mit Hefe versetzt, geht sie nicht in Gährung über. Beim Kochen derselben mit Kali bildet sich Schwefelkalium. Sie löst Kalk, Baryt, Bleioxyd und Kupferoxyd mit

Digitized by Google

Leichtigkeit auf, letzteres mit gesättigt blaugrüner Farbe. Dampft man die Kupferoxydlösung ein, so bleibt eine leicht pulverisirbare Masse, die sich in Alkohol unter Hinterlassung von Leucin-Kupferoxyd auflöst. Es gelang nicht, die darin enthaltenen Körper in reinem Zustande darzustellen.

b. Durch Salpetersäure (Xanthoproteïnsäure). Alle Blutbilder geben, wenn man sie mit mäfsig verdünnter Salpetersäure digerirt, unter theilweiser Lösung einen in Wasser unlöslichen gelben Rückstand, welchen Mulder Xanthoproteïnsäure genannt hat. Nach van der Pant[1]) digerirt man, zur Darstellung dieser Säure, die getrockneten und fein zerriebenen Blutbilder mit einer . chung von 1 Thl. käuflicher Salpetersäure und 2 Thln. Wasser 6—7 Tage lang, setzt hierauf viel Wasser zu und wäscht das Ungelöste mit Wasser aus. Der Rückstand ist amorph, gelb gefärbt, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; Alkalien, Kalk- und Barytwasser lösen ihn mit rothbrauner Farbe auf. Die meisten Metalllösungen fällen aus diesen Lösungen amorphe Verbindungen der Xanthoproteïnsäure mit dem angewandten Metalloxyd. Die Xanthoproteïnsäure besitzt die den unveränderten Blutbildern, sowie dem Proteïn zukommenden Reactionen nicht mehr.

Die Zusammensetzung der bei 130° getrockneten Säure wurde gefunden:

| | aus Eiweifs | | aus Fibrin | aus Caseïn | aus Proteïn |
|---|---|---|---|---|---|
| | Mulder | v. d. Pant | v. d. Pant | v. d. Pant | v. d. Pant |
| Kohlenstoff | 51,4—50,2 | 50,2 | 49,2 | 50,6 | 50,8 |
| Wasserstoff | 6,7— 6,5 | 6.4 | 6,2 | 6,3 | 6,6 |
| Stickstoff | — — | 14,8 | 14,8 | 14,4 | 14,8 |
| Sauerstoff | — — | 27,4 | 28,5 | 27,6 | 26,3 |
| Schwefel | — — | 1,1 | 0,9 | 0,9 | 1,5 |
| Asche | — — | 0,1 | 0,4 | 0,2 | — |
| | | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

Die Lösung der Säure in Ammoniak hinterlässt beim Verdunsten unveränderte Xanthoproteïnsäure frei von Ammoniak. Löst man die Säure in überschüssigem Barytwasser, fällt durch Einleiten von Kohlensäure den überschüssigen Baryt aus, so erhält man nach dem Verdunsten zur Trockne das Barytsalz, welches bei 130° getrocknet, nach van der Pant in 100 Thln. 45,1—45,6 Kohlenstoff, 5,2—5,4 Wassertoff, 12,6 Stickstoff und 12,7—13,1 Proc. Baryt, 23,8 Sauerstoff und Schwefel enthält. Bei einer früheren Untersuchung fand Mulder im Barytsalz 16,1 Proc. Baryt, im Bleisalz 12,3 Proc. Bleioxyd. Van der Pant erhielt neuerdings im Bleisalz 14 Proc., im Kupfersalz 11,3—12,9 Proc. Metalloxyd. Mulder nimmt an, dass die Xanthoproteïnsäure unverändertes Proteïn, verbunden mit salpetriger Säure und wechselnden Mengen von unterschwefliger Säure enthalte. Frei von Schwefel giebt er ihr die Formel: $2\,(C_{36}H_{27}N_4O_{12}) + NO_3$.

Die Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Salze, sowie die zwar nicht so bedeutenden, aber doch nicht zu verkennenden Unterschiede in der Zusammensetzung der Säure selbst, zeigen, dass die Xanthoproteïnsäure ein Gemenge verschiedener Stoffe ist. Auch aus Horn, Haaren, Wolle, Hufen u. s. w. stellte van der Pant durch Behandlung mit Sal-

[1]) Scheik. Onderz. V, 139.

Digitized by Google

petersäure einen unlöslichen Körper dar, dessen Zusammensetzung sich der aus Fibrin dargestellten Säure näherte.

3) Verwandlung durch Chlor. Die Blutbilder geben beim Einleiten von Chlorgas in ihre Lösungen weifse, flockige Niederschläge, welche Chlor in chemischer Verbindung enthalten. Leitet man in mit Wasser verdünntes Eiweifs Chlorgas, so giebt der zuerst entstehende Niederschlag beim Erwärmen mit Kalilauge auf Silberblech einen schwarzen Fleck von Schwefelsilber, während dies bei dem längere Zeit mit Chlor in Berührung gelassenen Niederschlag nicht mehr der Fall ist. Setzt man das Einleiten von Cl-Gas $^1/_2$—1 Stunde lang fort, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus und trocknet ihn hierauf über Schwefelsäure, so verliert er beim Erwärmen auf 100° an Gewicht. Die Zusammensetzung dieser Niederschläge ist nach Mulder[1]):

| | aus Albumin | | aus Fibrin | aus Caseïn |
|---|---|---|---|---|
| | bei 100° getrocknet | über Schwefels. getr. | | |
| Kohlenstoff . . . | 47,7 | 46,3 | 47,9 | 48,0 |
| Wasserstoff . . . | 6,2 | 6,2 | 6,2 | 6,4 |
| Stickstoff . . . . | 13,9 | 13,3 | — | — |
| Sauerstoff . . . . | — | 26,3 | — | — |
| Schwefel . . . . | — | 1,3 | — | — |
| Chlor . . . . . | 6,7—7,0 | 6,6 | 6,9 | 7,3 |

Lässt man den Niederschlag 8 Tage lang, in Wasser suspendirt, mit Chlor in Berührung, filtrirt ihn hierauf ab und trocknet ihn unter der Luftpumpe, so enthält derselbe weit mehr Chlor. Leitet man durch in Wasser suspendirtes Fibrin Chlorgas, so wird es gallertartig und zuletzt in hellgelbe Flocken verwandelt, welche ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet werden.

Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist nach Mulder:

| | aus Eiweifs | aus Fibrin |
|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 42,4—42,7 | 42,0 |
| Wasserstoff . . . . . | 5,4— 5,3 | 5,2 |
| Stickstoff . . . . . | 10,0—10,3 | 11,1 |
| Sauerstoff . . . . . | 27,0 | 27,1 |
| Schwefel . . . . . | 1,2 | 0,8 |
| Chlor . . . . . | 14,0 | 13,8 |
| | 100,0 | 100,0 |

Bei dem Erwärmen auf 100° verlieren diese Verbindungen fast die Hälfte ihres Chlorgehalts und erleiden dabei unter Färbung eine anfangende Zersetzung.

Vergleicht man die Zusammensetzung dieser Niederschläge mit derjenigen der ursprünglichen Körper, so sieht man, dass aufser Chlor auch Sauerstoff eingetreten ist. Die Flüssigkeit, aus welcher der Niederschlag (bei Anwendung von Eiweifs) sich abgeschieden hat, enthält nach den neueren Angaben Mulder's nur Salmiak, nebst einer der Löslichkeit der Verbindung entsprechenden geringen Menge der Chlorverbindung. Mulder nimmt hiernach an, dass die ersten Niederschläge, welche die Schwefelreaction auf Silberblech geben, durch blofse Vereinigung des angewandten Blutbilders mit chloriger Säure ($ClO_3$) zum Theil unter Austreten von

[1]) Chem. Unters. v. Mulder. II, 235. Frankfurt 1847.



Digitized by Google

Wasser entstanden seyen; in den zweiten, lange Zeit mit Chlor behandelten sey das Sulphamid in Ammoniak und unterschweflige Säure verwandelt, welche letztere mit dem Proteïn in Verbindung die doppelte Menge von chloriger Säure aufgenommen habe. Das Vorhandenseyn von chloriger Säure in diesen Verbindungen ist indessen in keiner Weise dargethan, vielmehr hat de Vry gezeigt, dass die Blutbilder mit chloriger Säure gar keinen Niederschlag geben. Die chlorige Säure soll durch Zersetzung des Wassers entstanden seyn, dessen Wasserstoff sich mit einem andern Theil des Chlors zu Salzsäure vereinigt habe. Es ist viel wahrscheinlicher, dass das Chlor, wie bei der Mehrzahl der organischen Verbindungen, Wasserstoff substituirt, und dafs aufserdem die gechlorte Verbindung Wasser aufnimmt, so dass nicht $\mathrm{ClO_3} - \mathrm{HO} = \mathrm{ClO_2} - \mathrm{H}$, sondern $\mathrm{Cl} + \mathrm{H_2O_2} - \mathrm{H} = \mathrm{ClO_2} + \mathrm{H}$ die Differenz zwischen der ursprünglichen und der neugebildeten Verbindung darstellt. Letztere Vorstellung ist nicht nur dem gewöhnlichen Verhalten des Chlors, sondern auch der durch die Analysen gefundenen Zusammensetzung entsprechender, weil nach der Annahme Mulder's die Analysen einen Ueberschuss von 0,4 bis 0,6 Procent Wasserstoff ergeben hätten. Was die durch längere Berührung mit Chlor entstandenen Körper betrifft, so zeigt ihr verminderter Stickstoffgehalt eine weiter gegangene Zersetzung an.

Durch verdünntes Ammoniak werden diese Verbindungen aufgelöst; nach der Angabe Mulder's entwickelt sich dabei Stickstoff. Verdampft man die Flüssigkeit zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus, so löst sich darin Salmiak auf und es bleibt ein in Alkohol unlöslicher Körper zurück, welcher Trioxyproteïn genannt wurde. Derselbe Stoff soll beim längeren Kochen der Blutbilder mit Wasser in Lösung übergehen und daraus durch Verdunsten und Behandlung des Rückstandes mit Alkohol rein erhalten werden.

Die Zusammensetzung dieses Körpers ist nach Mulder:

| | Aus Eiweiss | Aus Fibrin durch Kochen mit Wasser |
|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 50,5 bis 49,4 | 50,2 bis 50,8 |
| Wasserstoff . . . . | 6,8 — 6,4 | 6,5 — 6,8 |
| Stickstoff . . . . . | 15,2 — 14,7 | 14,8 — 15,5 |
| Sauerstoff . . . . . | 27,5 — 29,5 | 28,5 — 26,9 |
| Schwefel . . . . . | | |

Nach neueren Angaben Mulder's enthält dieser Körper stets Ammoniak. Hinsichtlich seiner Zusammensetzung weichen die Analysen zu bedeutend von einander ab, als dass man denselben für eine bestimmte Verbindung halten könnte. Uebrigens lässt sich seine Zusammensetzung aus der Formel des Proteïns + Sauerstoff + Ammoniak nicht herleiten. Von einem Schwefelgehalt desselben spricht Mulder auch neuerdings nicht. Die Bildung des sogenannten Trioxyproteïns erklärt Mulder in der Weise, dass die chlorige Säure das Ammoniak zerlege, wie freies Chlor; es entstehe Salzsäure und Stickstoff; die 3 Aeq. Sauerstoff blieben mit dem Proteïn in Verbindung zurück. Bevor man über die Möglichkeit einer derartigen Zersetzung urtheilen könnte, müsste man die Zersetzung der chlorigen Säure durch Ammoniak kennen, welche bis jetzt nicht untersucht ist.

Behandelt man die Blutbilder mit Chlor in alkalischer Lösung oder mit unterchlorigsauren Salzen, so entsteht augenblicklich ein sehr deutlicher Geruch nach Valeronitril. Beendigt man die Zersetzung durch Kochen

Digitized by Google

mit Chlorkalk, welcher überschüssigen Kalk enthält, so soll, nach Bastik, nur ameisensaurer Kalk und Ammoniak entstehen.

4) Verwandlungen durch Oxydationsmittel. Nach der Proteïntheorie nahm man an, dass in dem Körper der Thiere das in den Blutbildern enthaltene Proteïn sich direct mit Sauerstoff vereinige und hierdurch die Entstehung verschiedener Proteïnoxyde veranlasse. Mit diesem Namen bezeichnete man alle den Blutbildern nahe stehenden Körper, welche weniger Kohlenstoff enthalten, als Albumin oder Caseïn. Liebig wies zuerst den Schwefelgehalt des sogenannten Proteïnbioxyds nach. Da man jetzt weifs, dass ein derartiges Proteïn nicht existirt, so fallen die Oxyde desselben von selbst weg.

Unter den Blutbildern ist es besonders frisch gefälltes Blutfibrin, welches an der Luft leicht Sauerstoff aufnimmt und einen Theil desselben in Kohlensäure verwandelt. Gekochtes Fibrin erleidet, so wenig wie die übrigen Blutbilder, an der Luft eine rasche Veränderung.

Durch die gleichzeitige Einwirkung von Säuren und Sauerstoff im Entstehungsmoment werden dagegen die Blutbilder mit Leichtigkeit zersetzt. Guckelberger [1]), welcher die hierbei auftretenden flüchtigen Producte einer sorgfältigen Untersuchung unterwarf, erhielt bei der Behandlung der Blutbilder mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein (in dem Verhältniss von 1 Thl. trockener Substanz, $3^1/_2$ Thle. Schwefelsäurehydrat, 30 Thle. Wasser u. 3 Thle. Braunstein) folgende Resultate. Beim Erhitzen der Mischung in einer geräumigen, mit gut gekühlter Vorlage versehenen Retorte tritt bald ein lebhaftes Aufwallen ein und es geht eine Flüssigkeit von scharfem, später bittermandelölartigem Geruch über, welche durch weifse Flocken getrübt ist. Diese Flüssigkeit enthält ein Gemenge von organischen Säuren und den meisten der dazu gehörigen Aldehyde, die sich durch Neutralisation mit Kalk und abermalige Destillation in zwei Hauptgruppen — saure und nichtsaure Producte — trennen lassen. Die hierbei übergehenden nicht sauren Producte werden durch wiederholte Rectificationen concentrirt, bis sich das Destillat in zwei Schichten theilt, deren obere durch fractionirte Destillation in Aldehyd ($C_4H_4O_2$), Propional ($C_6H_6O_2$), Butyral ($C_8H_8O_2$) und Bittermandelöl ($C_{14}H_6O_2$) getrennt werden kann. Die bei dem Kalk zurückbleibenden Säuren werden durch Zersetzung mit kohlensaurem Natron in Natronsalze verwandelt und diese theils durch Krystallisation, theils durch Rectification der Säuren geschieden. Auf diese Weise gelang es Guckelberger, als saure Producte Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure und Benzoësäure nachzuweisen. Albumin, Fibrin, Caseïn und Leim liefern bei derselben Behandlung qualitativ die nämlichen Producte, in Betreff ihrer Quantität haben sich aber einige Abweichungen gezeigt. Das Caseïn liefert z. B. am wenigsten Aldehyd und Essigsäure, hierauf folgt Albumin, Fibrin; am meisten davon liefert der Leim. Dagegen giebt Caseïn das meiste Bittermandelöl, weniger geben Albumin, Fibrin, am wenigsten der Leim. Das Fibrin unterscheidet sich von den übrigen durch die reichliche Menge von Buttersäure und deren Aldehyd, welche es liefert, während der Leim davon am wenigsten und am meisten Valeriansäure giebt.

Der Rückstand in der Retorte enthielt stets freie Schwefelsäure, schwefelsaures Manganoxydul und beträchtliche Mengen von schwefel-

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. LXIV, S. 89.

Digitized by Google

saurem Ammoniak. Auf Zusatz von Kalkhydrat entwickelt er einen deutlichen Geruch nach flüchtigen organischen Basen. Auf andere Producte wurde er nicht näher untersucht.

Keller[1]) hat diese Versuche mit Weizenkleber wiederholt und im Wesentlichen dieselben Resultate erhalten, mit der Ausnahme, dass er kein Butyral, dagegen Valeral ($C_{10}H_{10}O_2$) erhielt, welches letztere in ähnlicher Weise wie Butyral mit Ammoniak eine krystallinische Verbindung einging.

Guckelberger hat noch die Zersetzung der Blutbilder durch eine Mischung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure studirt. Ein Gewichtstheil des Blutbilders wurde mit 2 Thln. saurem chromsauren Kali, $3\frac{1}{2}$ Thln. Schwefelsäurehydrat und 30 Thln. Wasser der Destillation unterworfen. Das Destillat besitzt in diesem Falle einen betäubenden Geruch nach Blausäure; es wurde, in ähnlicher Weise, wie vorher angegeben, in saure und nicht saure Producte getrennt. Letztere bestanden aus Propional, Valeronitril ($C_{10}H_9N$) und wenig Bittermandelöl; die sauren aus Blausäure (welche zuerst durch Quecksilberoxyd weggenommen wurde), wenig Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Benzoësäure und Spuren von Capronsäure; aufserdem zeigte sich in geringer Menge ein schweres, nach Zimmtöl riechendes Oel. Es fehlen mithin bei letzteren Producten Aldehyd und Butyral, welche bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Braunstein auftraten; dagegen finden sich hier zwei neue Producte, Blausäure und Valeronitril. Offenbar wurden bei Anwendung der stärkeren Schwefelsäure (im ersten Falle) Valeronitril in Valeriansäure und Ammoniak, die Blausäure in Ameisensäure und Ammoniak zersetzt.

Vielfältige Beobachtungen haben ergeben, dass die Blutbilder bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Braunstein nicht unmittelbar in die vorher erwähnten Producte zerfallen; es geht vielmehr zuerst eine Spaltung in Leucin, Tyrosin, Glycocoll (?) etc. einerseits und andere nicht näher untersuchte stickstofffreie Producte voraus, und diese Körper sind es, welche bei der Oxydation die gefundenen Stoffe liefern. Liebig hat gezeigt, dass bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein Glycocoll Blausäure, Leucin aber Valeronitril liefert, während Leucin mit Bleihyperoxyd und Wasser vorzugsweise Butyral und Ammoniak giebt.

5) Verwandlungen durch Fäulniss. In Berührung mit Wasser und Luft sich selbst überlassen, gehen die Blutbilder bei gewöhnlicher Temperatur mit Leichtigkeit in freiwillige Zersetzung über. Diese in allen organischen Wesen vorkommenden Stoffe sind es hauptsächlich, welche zuerst in Fäulniss übergehen und, indem sie die Zersetzung auf die anderen, für sich der Fäulniss unfähigen Stoffe übertragen, das Zerfallen derselben in Kohlensäure, Wasser und Ammoniak veranlassen. Der Eintritt der freiwilligen Zersetzung wird durch die Gegenwart einiger Substanzen verhindert oder wenigstens verzögert, von anderen beschleunigt. Die aus der alkalischen Lösung durch schwachen Ueberschuss von Salzsäure gefällten Stoffe gehen unter sonst für das Eintreten der Fäulniss günstigen Umständen nicht in Zersetzung über; in ähnlicher Weise verhalten sich die Verbindungen der Blutbilder mit Sublimat, arseniger Säure etc. Während in diesen Körpern das Eintreten der Zersetzung,

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. LXXI I, S. 24.

Digitized by Goog

wenn nicht ganz verhindert, doch sehr verzögert wird, wirkt im Gegentheil die Gegenwart geringer Mengen von Alkalien beschleunigend. Die bei der Fäulniss der Blutbilder auftretenden Stoffe sind von Jljenko[1]) am Casein, von Bopp[2]) am Fibrin, Albumin und Caseïn studirt worden. Alle Blutbilder liefern dabei die nämlichen Producte; Unterschiede in der relativen Menge derselben liefsen sich bei der Unmöglichkeit, die einzelnen Producte vollständig zu trennen, nicht wahrnehmen. Das Fibrin (sowohl der Muskel- als der Blutfaserstoff) zeigt, wenn man es mit Wasser bei einer Temperatur von 25°—30° stehen lässt, anfangs ein eigenthümliches Verhalten. Nach wenigen Tagen löst es sich fast vollständig in der Flüssigkeit auf, welche den Geruch nach faulenden Stoffen annimmt; die filtrirte Flüssigkeit verhält sich wie eine Albuminlösung, sie trübt sich beim Erwärmen und scheidet noch unter der Kochhitze ein Coagulum aus, welches die Zusammensetzung des Eieralbumins besitzt (Liebig). In der Flüssigkeit bleibt ein dem Leim in seinen Eigenschaften sich nähernder Stoff zurück.

Werden die Blutbilder mit der 40—50fachen Wassermenge in einer Temperatur von 25°—30° vier bis sechs Wochen bei Zutritt der Luft stehen gelassen, so entsteht eine durch einen feinen Schlamm getrübte Flüssigkeit, welche den bekannten Fäulnissgeruch in hohem Grade besitzt. Die Flüssigkeit lässt sich nicht klar filtriren; versetzt man sie mit Kalkmilch, wobei ein starker Ammoniakgeruch auftritt, so kann man sie coliren. Destillirt man nun das Filtrat unter Zusatz von etwas Kalkmilch, rectificirt das Destillat wiederholt und bindet endlich das Ammoniak durch Zusatz von Phosphorsäure, so geht beim Erhitzen in einer Retorte eine Flüssigkeit von trübem Ansehen über, während in der Kühlröhre sich krystallinische Blättchen abscheiden. Durch Schütteln des Destillats mit Aether und Verdunsten des letzteren bei gewöhnlicher Temperatur erhält man die zum grofsen Theil in dem Wasser gelöste krystallinische Substanz in zu Gruppen vereinigten Blättchen. Dieselbe besitzt im höchsten Grade den bei der Fäulniss oder dem Schmelzen der Blutbilder mit Kali auftretenden widrigen Geruch. Bei dem Erwärmen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure färben sich die Krystalle anfangs rosenroth und verwandeln sich später in dunkelbraun gefärbte Oeltröpfchen, welche sich allmälig in der Flüssigkeit lösen. Bei dem Erwärmen mit Kali entwickelt dieser Stoff unter Zersetzung einen schwächeren, dem des Anilins nicht unähnlichen Geruch.

Die bei der ersten Destillation zurückbleibende Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure versetzt, so lange sich noch Gyps ausscheidet, und dabei soweit mit Wasser verdünnt, dass die flüchtigen Säuren im Wasser gelöst bleiben. Bei der Destillation der Flüssigkeit geht eine bedeutende Menge flüchtiger Säuren über, unter welchen Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure sich mit Bestimmtheit erkennen liefsen. Propionsäure schien nicht vorhanden zu seyn. Nachdem diese Säuren durch Destillation entfernt sind, versetzt man den Rückstand mit essigsaurem Bleioxyd, wobei neben schwefelsaurem Bleioxyd sich Flocken abscheiden, welche sich zu einer pech- oder pflasterartigen Masse vereinigen. Durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff erhält man daraus eine braune, ölartige

---

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. LXIII, S. 264.
[2]) Ebendaselbst. Bd. LXIX, S. 30.

Digitized by Google

Säure, welche in heifsem Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Die Flüssigkeit, aus welcher die unlöslichen Bleiverbindungen sich abgeschieden haben, liefert nach Entfernung des gelösten Bleioxyds mit Schwefelwasserstoff beim Abdampfen eine syrupartige Masse, die sich bald mit Krystallen von Leucin anfüllt. Bei der Behandlung mit Weingeist bleibt das Leucin zum gröfsten Theil zurück; das in Lösung übergegangene Leucin kann durch abermaliges Verdunsten und Behandlung des Rückstandes mit absolutem Alkohol noch erhalten werden. Versetzt man die alkoholische Lösung hierauf mit Aether, so schlägt sich eine schmierige Masse nieder, während der Aether Fett und etwas von der vorhin erwähnten öligen Säure gelöst behält. Der durch Aether erhaltene Niederschlag, offenbar ein Gemenge, schmeckt sauer, löst Kalk, Baryt und Bleioxyd auf und bildet mit letzterem eine in Alkohol zum Theil lösliche Verbindung. Dieser Niederschlag enthält kein Tyrosin, kocht man ihn mit verdünnter Schwefelsäure, so erfolgt eine Zersetzung desselben unter Bildung von Tyrosin. Schlägt man nämlich die Schwefelsäure mit essigsaurem Bleioxyd nieder und entfernt das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff, so bilden sich beim Abdampfen Krystalle von Tyrosin.

Bei der Fäulniss der Blutbilder treten also im Wesentlichen dieselben Producte auf, welche auch bei der Behandlung derselben mit Säuren oder Kali entstehen, nämlich flüchtige fette Säuren, Ammoniak, Leucin, Tyrosin (oder ein Tyrosin liefernder Stoff), nicht flüchtige ölartige Säuren und ein krystallinischer Stoff vom Geruch der Fäces. Es steht zu erwarten, dass durch fortgesetzte Untersuchungen aufser den erwähnten Producten noch andere darin aufgefunden werden; so ist das Käseoxyd, welches Proust und Braconnot aus gefaultem Käse darstellten, wohl dem gröfsten Theil nach Leucin, enthält aber einen schwefelhaltigen Körper beigemengt, so dass der Schwefelgehalt desselben 3 oder 4 Proc. betragen kann. Der Schwefel der Blutbilder entwickelt sich bei der Zersetzung derselben durch Fäulniss oder Kali nur zum Theil in der Form von Schwefelammonium, ein anderer bleibt in organischer Verbindung zurück, ohne dass es jedoch bis jetzt geglückt wäre, diesen Körper zu isoliren.

Bei der Zersetzung der Blutbilder durch trockene Destillation treten Wasser, kohlensaures Ammoniak, Schwefelammonium, ölartige organische Basen, Brandöle, Brandharze, Blausäure und verschiedene Gase als flüchtige Producte auf, während eine sehr stickstoffreiche Kohle zurückbleibt. Das Gemenge der verschiedenen Oele, welches aus allen stickstoffhaltigen Thiersubstanzen wesentlich von derselben Beschaffenheit erhalten wird, nennt man Thieröl (s. diesen Artikel).

Die im Vorhergehenden beschriebenen Zersetzungen zeigen auf das Bestimmteste, dass die Blutbilder gepaarte Verbindungen sind; zu den stickstoffhaltigen Paarlingen gehören ohne Zweifel Leucin, Tyrosin (Glycocoll?), der durch Zersetzung mit Säuren erhaltene krystallinische Stoff, sowie schwefelhaltige, noch nicht isolirte Körper; wahrscheinlich ist mit diesen Paarlingen in allen Blutbildern ein und derselbe stickstofffreie Körper verbunden, wodurch einerseits die Aehnlichkeit in den Eigenschaften und dem Verhalten der einzelnen Stoffe sich erklären lässt, sowie andererseits die Unterschiede dadurch bedingt seyn mögen, dass in dem einen Stoffe ein Paarling fehlt, oder in geringerer Menge vorhanden ist als in anderen. *Stkr.*

Digitized by Google

## Bocksäure, syn. mit Hircinsäure, s. d.

## Bogbutter und Bogbuttersäure.

Von Luck untersucht. Die sogenannte Bogbutter ist eine sehr leichte Substanz von eigenthümlichem Geruch, welche sich in den Torfmooren Irlands findet. Sie ist sehr löslich in Weingeist, die Lösung reagirt sauer; beim Erkalten scheidet sich das Fett als ein Haufwerk feiner Nadeln ab. Die wiederholt umkrystallisirte Substanz ist stickstofffrei, schmilzt bei 51°, und enthält 73,8 Proc. Kohlenstoff auf 12,4 Wasserstoff und 11,8 Sauerstoff. — Die Bogbutter giebt beim Erhitzen für sich einen schwachen Acroleingeruch, sie enthält darnach Lipyloxyd.

Beim Verseifen der Bogbutter mit Kali bildet sich ein trüber Seifenleim, der sich durch Kochsalz aussalzen lässt, wie die gewöhnlichen Seifen. Durch Zusatz von Weinsäure wird die Bogbuttersäure oder Bogsäure abgeschieden, welche bei 54° schmilzt und bei 51° erstarrt, ohne dabei krystallinische Textur anzunehmen. Die Formel des reinen Säurehydrats ist $= HO.C_{33}H_{32}O_3$ oder vielleicht $HO.C_{32}H_{31}O_3$.

Um die Säure zu reinigen, wird das aus dem Kalisalz dargestellte Bleisalz mit Aether ausgezogen, welcher einen Kohlenwasserstoff und eine Spur von Bleisalz löst. Das so gereinigte Bleisalz, wie die daraus abgeschiedene Säure, das Baryt- und das Silbersalz geben bei der Analyse Resultate, welche unter sich ziemlich übereinstimmen, doch aber fast gleich gut auf beide Formeln passen. Die von Luck aufgestellte Formel ($HO.C_{33}H_{32}O_3$) bedarf daher einer Bestätigung durch weitere Untersuchung, ehe sie angenommen werden kann, da alle bis jetzt mit Sicherheit bekannten fetten Säuren eine gerade Anzahl von Kohlenstoffaequivalenten enthalten. Nach der zweiten Formel wäre die Bogsäure gleich zusammengesetzt mit der Palmitinsäure, und Stenhouse hat auch bei der Analyse von palmitinsaurem Silberoxyd Zahlen gefunden, welche genau übereinstimmen mit den Zahlen, welche Luck durch die Elementaranalyse von bogsaurem Silberoxyd erhielt. Beide Säuren unterscheiden sich durch den Schmelzpunkt (die Palmitinsäure schmilzt bei etwa 60°).

*Fe.*

## Boheasäure [1]).

Eine der Gallussäure vielleicht verwandte Säure, von Rochleder aus dem schwarzen Thee (*Thea Bohea*) dargestellt.

Formel des Boheasäurehydrats: $2HO.C_{14}H_8O_{10}$,
„ der Boheasäure in dem basischen Bleisalz: $C_{14}H_8O_{10}$,
„ „ Boheasäure in einem Bleisalz: $C_{14}H_6O_8$,
Rationelle Formel der wasserfreien Boheasäure: $C_{12}H_6O_5.C_2O_3$. (Rochleder).

Man kann die Boheasäure als eine gepaarte Oxalsäure betrachten; sie enthält danach den gleichen Paarling ($C_{12}H_6O_5$) wie die Kaffeegerbsäure und die Viridinsäure, dessen stickstoffhaltiger Abkömmling ($C_{12}H_3N_2O_2$), wahrscheinlich entstanden durch die Einwirkung von Ammoniak und Sauerstoff, sich im Caffein wiederfindet (Rochleder).

Die Boheasäure bildet ihrer Zusammensetzung nach eine Gruppe mit Kaffeegerbsäure und Viridinsäure, sie enthält im Verhältniss zum

---

[1]) Annalen der Chem. und Pharm. Bd. LXIII, S. 202, und Bd. LXXI, S. 10.



Digitized by Google

Sauerstoff weniger Wasserstoff als diese Säure; umgekehrt enthält sie verhältnissmäfsig mehr Wasserstoff, als die ähnlich zusammengesetzte gewöhnliche Gallussäure ($C_{14} H_2 O_6$). Da die Theeblätter eine Gerbsäure enthalten, welche die gleiche Zusammensetzung hat, wie die Gallusgerbsäure, so mag die Bildung der Boheasäure eine analoge, wie die der Gallussäure seyn.

Um die Boheasäure darzustellen, kocht man schwarzen Thee wiederholt mit Wasser aus, und fällt die siedend heifse Lösung mit neutralem essigsauren Blei, wodurch unreines gerbsaures Blei niederfällt. Man lässt das Filtrat noch 24 Stunden stehen, wobei ein geringer Niederschlag sich bildet, der abgeschieden wird; darauf versetzt man die sauer reagirende Flüssigkeit bis zur Neutralisation mit Ammoniak, wodurch ein flockiger gelber Niederschlag von boheasaurem Bleioxyd entsteht; dieses Salz wird in absolutem Alkohol vertheilt, und mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die Flüssigkeit muss im Vacuum über Aetzkali von Schwefelwasserstoff befreit, und dann unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdampft werden. Um die trockene amorphe Masse vollständig auszutrocknen, muss sie, sobald sie im Vacuum fest geworden ist, einige Zeit auf 100° erwärmt, und dann wieder unter der Luftpumpe über Schwefelsäure ausgetrocknet werden; diese Operation muss einige Mal wiederholt werden. Man erhält von 1000 Theilen Thee kaum mehr als 1 Theil Boheasäure.

Im gepulverten Zustande ist die Boheasäure blassgelb, der Gallusgerbsäure ähnlich, sie zieht an der Luft sehr begierig Wasser an, backt schon nach einigen Minuten zusammen, und zerfliefst selbst; sie löst sich in Wasser oder Alkohol in jedem Verhältniss; beim Erwärmen schmilzt sie zu einer rothen harzartigen Masse, die sich in Fäden ziehen lässt. Bei höherer Temperatur wird sie zersetzt, es bildet sich eine flüchtige Flüssigkeit, welche den Geruch der Essigsäure zeigt, und in Berührung mit Eisenoxydsalzen schwarz wird.

Die Lösungen der Boheasäure färben sich an der Luft besonders beim Erwärmen schnell, sie lassen sich daher an der Luft nicht ohne Zersetzung abdampfen.

Die Boheasäure färbt die Eisenoxydsalze dunkel, ohne sie zu fällen. Aus der alkoholischen Lösung der Säure erhält man auf Zusatz von Wasser und Barytwasser bis zu schwach alkalischer Reaction einen gelben Niederschlag von boheasaurem Baryt $= 2\,BaO . C_{14} H_{10} O_{12}$.

Durch Fällen von reiner in Wasser gelöster Boheasäure mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung ward ein eigelber Niederschlag erhalten von basischem Bleisalz $= 4\,PbO . C_{14} H_8 O_{10}$.

Wird eine alkoholische Lösung von Boheasäure mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung gefällt, so fällt ein grauweifses Bleisalz nieder, welches bei 100° getrocknet $= 2\,PbO . C_{14} H_{10} O_{12}$ ist.

Einmal erhielt Rochleder ein Bleisalz, dessen Zusammensetzung $2\,PbO . C_{14} H_6 O_8$ war, er konnte dieses Salz aber nicht wieder darstellen.

*Fe.*

Boletsäure (*Acide bolétique* von Braconnot). Als Schwammsäure in L. Gmelin's Handbuch der theor. Chem., 3te Aufl. von 1829, Bd. II, S. 182 [1]) beschrieben.

---

[1]) Nicht zu verwechseln mit Braconnot's Acide fongique, welche in L. Gmelin's

Digitized by Google

Eine in verschiedenen Schwämmen sich findende Säure: in Boletus pseudoignarius, B. juglandis, in den Morcheln, den Trüffeln, den essbaren Birkenschwämmen u. a.

Man stellt diese Säure dar, indem man die frischen Schwämme auspresst, oder die getrockneten auskocht, und den bis zur Syrupsdicke abgedampften Saft mit Alkohol (von 0,845 specif. Gew.) behandelt; der in Alkohol unlösliche Rückstand wird damit gewaschen, dann in Wasser gelöst, und die Lösung mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt; das ausgewaschene Bleisalz wird in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, durch Abdampfen der Säure erhält man die Boletsäure krystallisirt; während Phosphorsäure und Schwammsäure in der Mutterlauge bleiben. Die Krystalle werden dann noch durch Auflösen in Alkohol gereinigt.

Die Boletsäure bildet prismatische farblose Krystalle von saurem Geschmack, dem Weinstein ähnlich; sie knirschen zwischen den Zähnen, verändern sich nicht an der Luft; sie lösen sich in 180 Thln. Wasser von 20° und schon in 45 Thln. Weingeist. Die Säure verflüchtigt sich bei höherer Temperatur zum gröfsten Theil unzersetzt, nur gegen Ende der Operation bilden sich empyreumatische Oele und Essigsäure.

Die Boletsäure neutralisirt die Basen, und bildet zum Theil krystallisirbare Salze, sie löst Eisen unter Wasserstoffentwickelung auf. Die boletsauren Salze von Kali und Ammoniak sind krystallisirbar und leicht löslich; das boletsaure Baryt und der boletsaure Kalk krystallisiren leicht, sind aber in Wasser, das erstere selbst in Salpetersäure, schwer löslich. Die Boletsäure oder ihre löslichen Salze fällen die Salze von Bleioxyd, Kupferoxyd, Eisenoxyd und Silberoxyd, besonders das Eisenoxyd wird vollständig gefällt; die in Wasser unlöslichen boletsauren Salze sind zum Theil in freier Boletsäure löslich. Das Thonerdesalz, das Manganoxydul- und das Eisenoxydulsalz der Boletsäure sind in Wasser löslich. Es wäre möglich, dass die Boletsäure sich deshalb zur quantitativen Scheidung des Eisenoxyds vom Eisen- oder vom Manganoxydul verwenden liefse.

Einer näheren Untersuchung muss es vorbehalten bleiben, genauere Aufschlüsse über diese Säure zu geben. *Fe.*

Boloretin[1]) (von *βῶλος* Erdschollen und *ῥητίνη* Harz). Ein von Forchhammer untersuchter erdiger Körper von harzartiger Beschaffenheit.

Die Zusammensetzung des Boloretins ist wechselnd, doch enthält es immer die Elemente von Terpentinöl oder einem isomeren Körper plus den Elementen des Wassers; nach Forchhammer enthält es auf: $C_{40}H_{32}$ von 5 bis $6^1/_2$ Aeq. Wasserstoff und eben so viel Sauerstoff.

Das Boloretin findet sich in fossilem Tannenholz aus dänischen Torfmooren, hauptsächlich in einer grauen erdigen Substanz, welche dort in hohlen fossilen Tannenstämmen vorkommt. Es ist aber auch im gewöhnlichen Torf selbst enthalten, in gröfserer Menge besonders in

---

org. Chemie (neueste Auflage) als Pilzsäure, in dem Lehrbuch von Berzelius als Schwammsäure bezeichnet ist.

[1]) Verhandlungen der Versammlung der skandinav. Naturforscher 1840; Annal. der Chem. und Pharm. XLI, S. 44.

Digitized by Google

einem mit hellleuchtenden Flammen brennenden Torf von Jütland, der als Lyseklyn bezeichnet wird, und in dem sich reichliche Ueberreste von Fichtennadeln mit dem Mikroskop erkennen lassen. Ueberdiefs findet es sich auch in den frischen und in den abgefallenen Nadeln der Nadelhölzer; die frischen Fichtenschüsse enthalten nur wenig davon, seine Menge nimmt mit dem Alter der Nadeln zu, und ist um Weihnachten am bedeutendsten. Ferner ist es in dem Retinasphalt der Wetterau und von Bowey sowie im Bernstein enthalten, und auch in Braunkohlen vom Westerwald.

Um das Boloretin darzustellen, kann man die graue erdige Substanz benutzen, welche sich in hohlen fossilen Tannenstämmen findet; man löst sie in kochendem Alkohol und setzt etwas essigsaures Blei hinzu, wodurch die fremden Substanzen gefällt werden; aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Boloretin erdig ab, durch mehrmaliges Auflösen in kochendem Alkohol und Versetzen mit wenig Salzsäure, um das vorhandene Blei abzuscheiden, wird es rein erhalten. Das Boloretin ist in Aether löslich, in Alkohol nur in der Siedhitze; es ist grau erdig, unkrystallinisch, schmilzt bei 75°—79°.

Wenn man auch der Zusammensetzung nach das Boloretin als durch Verbindung von Wasser mit Terpentinöl entstanden, ansehen kann, so gelingt es doch nicht, das Terpentinöl daraus zu regeneriren; mit wasserfreier Phosphorsäure wird es zersetzt, indem sich dabei empyreumatische Oele bilden.

Der Umstand, dass das Boloretin sich im Sommer und Herbst in den Nadeln anhäuft, dagegen im Frühjahr abnimmt, hat Forchhammer veranlasst, die Ansicht aufzustellen, dass es bei der Vegetation der Nadelhölzer wohl eine ähnliche Rolle spiele, wie das Stärkemehl in vielen anderen Pflanzen, dass das Boloretin die nicht flüchtige unlösliche Form des Terpentinöls sey, in welcher Form es sich ansammelt, um im Frühling unter Abgabe seines Wassers als Terpentinöl oder analoge Körper verwendet zu werden. *Fe.*

*Boracit. Krystallisirt findet sich der Boracit im Gyps des Kalkberges und des Schildsteins bei Lüneburg und im Gyps von Segeberg in Holstein. (Bd. I., S. 912.) In faserigen Massen hat man ihn in der Gegend von Luneville im Gypse des Keuper-Gebildes, und in völlig derben Massen bei Stassfurth in der preufsischen Provinz Sachsen gefunden. Der Letzere wurde bei Aufsäuberung eines Bohrloches aus einer Tiefe von 1400 Fufs zu Tage gefördert; er ist schneeweifs; dem dichten Kalkstein ähnlich. Die Stücke erscheinen auf der Oberfläche gewöhnlich zerfressen und sind nicht selten mit kleinen Steinsalzkrystallen bedeckt. Bruch eben, bisweilen splittrig; Härte = 4,5; specif. Gewicht 2,9134. Nach einer Analyse von Karsten[1]) besteht er aus 29,48 Magnesia, 69,49 Borsäure und 1,03 Proc. kohlensaurem Eisenoxydul nebst Spuren von Manganoxydul und Eisenoxyd. *Str.*

*Boraxweinstein u. Borsäureweinstein. Wird zweifach weinsaures Kali mit Borax oder mit Borsäure in Wasser gelöst und die Lösung zur Trockne verdampft, so erhält man leicht lösliche Salzmassen, die zwar in der Zusammensetzung von einander abweichen, die aber gewöhnlich unter den gemeinschaftlichen Namen: auflöslicher

[1]) Dessen Archiv Bd. XXI. (2) 491.

Digitized by Google

Weinsteinrahm, Cremor tartari solubilis und Tartarus boraxatus zusammengefasst werden.

Zur Darstellung des Borsäureweinsteins werden 3 Thle. Cremor tartari und 1 Thl. krystallisirte Borsäure angewandt, was einem Aeq. des weinsauren Salzes auf ein Aeq. Borsäure entspricht. Die zur Syrupdicke abgedampfte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer völlig amorphen durchsichtigen Masse, die gegen 34 Proc. Wasser enthält, welches aber durch längeres Erhitzen vollständig ausgetrieben werden kann. Das zurückbleibende Salzpulver wird nicht feucht an der Luft, es ist unlöslich in Weingeist, löst sich aber in $^3/_4$ Thln. kaltem und $^1/_4$ Thl. heifsem Wasser. Nach Duflos' Untersuchung wird die Zusammensetzung des trocknen Salzes durch die Formel $\left.\begin{matrix}KO\\BO_3\end{matrix}\right\} C_8H_4O_{10}$ ausgedrückt. Die Borsäure tritt demnach in dieser Verbindung als Base auf, ganz ähnlich wie das Antimonoxyd im Brechweinstein: $\left.\begin{matrix}KO\\FbO_3\end{matrix}\right\} C_8H_4O_{10}$.

Zur Darstellung des Boraxweinsteins wird eine beliebige Quantität Borax in seinem zehnfachen Gewicht heifsen Wassers aufgelöst und mit so viel gepulvertem Weinstein versetzt, als aufgenommen zu werden vermag. Die zur Syrupsconsistenz verdampfte Lösung wird einige Tage bei Seite gestellt; es scheiden sich dann überschüssig zugesetzter Weinstein und weinsaurer Kalk ab, die durch rasches Verdünnen des Syrups mit 3 Thln. Wasser und Filtralion getrennt werden können. Beim Verdampfen der Lösung im Wasserbade bleibt der Boraxweinstein als schwach gelbliche, gummiähnliche hygroscopische Masse zurück, die sich in einem gleichen Gewicht kalten und in $^1/_2$ Thl. heifsen Wassers, aber nicht in Weingeist auflöst. Die Lösungen reagiren stark sauer.

Nach Duflos' Versuchen vermag ein Theil krystallisirter Borax 3 Thle. Weinstein in leicht lösliches Salz zu verwandeln; es zersetzen sich demnach bei der Bildung des Boraxweinsteins 1 Aeq. Borax und 3 Aeq. zweifach weinsaures Kali und man kann ihn betrachten als eine Doppelverbindung, vielleicht auch nur als ein Gemenge von 1 Aeq. Seignettesalz mit 2 Aeq. Borsäureweinstein: $\left.\begin{matrix}KO\\NaO\end{matrix}\right\} C_8H_4O_{10} + 2\left\{\begin{matrix}KO\\BO_3\end{matrix}\right\} C_8H_4O_{10}$. Wie es scheint, enthält das bei 100° getrocknete Salz noch 3 Aeq. Wasser. — Wittstein[1]) und Wackenroder[2]) sind der Ansicht, dass das von Duflos gefundene Verhältniss nicht das richtige sey; der erstere nimmt an, dass zur Bildung des Salzes auf 1 Aeq. Borax 2 Aeq. Weinstein, der letztere, dass auf 2 Aeq. Borax 5 Aeq. Weinstein erfordert würden, und beide stellen demzufolge neue, und zwar sehr abweichende Formeln für den Boraxweinstein auf. Nach Wittstein soll die Zusammensetzung desselben durch die Formel: $NaO + (2BO_3 + C_8H_4O_{10}) + (2KO + C_8H_4O_{10})$, nach Wackenroder durch: $4(KO.C_8H_2O_8) + (KO, 2NaO.3BO_3) + BO_3.C_8H_4O_{10}$ auszudrücken seyn; es ist selbst verständlich, dass beide Formeln nicht eher weitere Berücksichtigung verdienen, als bis durch neue Versuche besser übereinstimmende Resultate erhalten worden sind, und dadurch ein Irrthum auf Seiten Duflos' nachgewiesen wird.

---

[1]) Repert. d. Pharm. [3] Bd. VI. 1.
[2]) Archiv der Pharm. Bd. LVIII. 4.

Digitized by Google

Borbromid; Bromborsäure. Formel: $BBr_3$. Das Borbromid wurde von Poggiale[1]) erhalten, indem er Bromdampf über ein glühendes Gemenge von verglaster Borsäure und Kohle leitete. Es ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, welches an feuchter Luft weifse Nebel bildet, und sich mit Wasser unter Abscheidung von Borsäure zersetzt. Mit trockenem Ammoniakgas condensirt es sich zu einem weifsen pulverförmigen Salz, welches in Berührung mit Wasser in Bromammonium und borsaures Ammoniak zerfällt. *Str.*

Boronatrocalcit, ein im südlichen Peru unter den Salpeterschichten vorkommendes Mineral, wurde von Ulex[2]) untersucht, und der Formel: $NaO.2BO_3 + 2CaO.3BO_3 + 10$ aq. entsprechend zusammengesetzt gefunden. Es bildet weifse knollige Massen von nicht bedeutender Grösse, die auf den Bruchflächen ein feinfaseriges, seideglänzendes Gefüge zeigen. Das specif. Gewicht beträgt 1,8. Beim Erhitzen im Glasrohr verliert der Boronatrocalcit Wasser, vor dem Löthrohr schmilzt er zu einem klaren farblosen Glase, mit Schwefelsäure befeuchtet färbt er die Flamme grün. Er löst sich kaum in kaltem Wasser, schwer in siedendem, leicht in verdünnter Salzsäure. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch.

Gewöhnlich ist der Boronatrocalcit mit etwas Natronsalpeter und Chlornatrium verunreinigt, die durch Wasser ausgezogen werden können; oft schliefst er grofse rhombische Prismen von Brogniartin ein, oft auch scharfkantige Stücke von Andesit oder quarzige und thonige Gesteine.

Ulex hält den Boronatrocalcit für identisch mit dem von Hayes als Hydroborocalcit beschriebenen Mineral, welches in der Ebene von Iquique in Peru ebenfalls in derben faserigen Massen, oft aber auch in viertelzölligen klinorhombischen Prismen mit mikrodiagonaler Abweichung vorkommt. Hayes hat dieses Mineral nur qualitativ untersucht, und dabei wahrscheinlich den Natrongehalt übersehen. *Str.*

*Borsäure, quantitative Bestimmung derselben. Es ist keine Methode bekannt, nach welcher die Borsäure aus ihren Verbindungen auch nur einigermaafsen genau abgeschieden und durch Wägung bestimmt werden könnte; in der Regel wird deshalb ihre Menge aus dem Verlust berechnet. Bei der Analyse einfacher Verbindungen können auf diesem Wege sehr gute Resultate gewonnen werden, bei complicirteren Verbindungen aber, zumal wenn ihr Borsäuregehalt gering ist, wie bei einigen Silicaten, werden die, nach den bis jetzt gebräuchlichen Methoden erhaltenen Werthe nur als Annäherungen betrachtet werden dürfen.

Freie Borsäure, welche sich in Lösung befindet, kann nicht durch Abdampfen der Lösung bestimmt werden, da sich die Borsäure mit Wasserdämpfen und noch mehr mit Weingeistdämpfen verflüchtigt. Vorherige Uebersättigung der Säure mit Ammoniak kann die Verflüchtigung derselben kaum verhindern, weil der gröfste Theil des Ammoniaks schon bei mässiger Erhitzung wieder ausgetrieben wird. Auch beim Abdampfen mit frisch geglühtem Bleioxyd oder mit Barythydrat wird kein genügendes Resultat erhalten. Am zweckmäfsigsten ist es, nach H. Rose, der Lö-

---

[1]) Comptes rendus Bd. XXII. 124 Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. LX. 191.

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. LXX. 49.

Digitized by Google

sung eine gewogene Menge geschmolzenen kohlensauren Natrons zuzusetzen, (auf 1 Thl. der vermutheten Säure etwa 2 Thle. kohlensaures Natron), in gelinder Wärme zur Trockne zu verdampfen, und den Rückstand im bedeckten Tiegel zuerst gelinde, später bis zum starken Glühen zu erhitzen. In dem rückständigen Salzgemenge wird darauf die noch vorhandene Kohlensäure bestimmt (s. Bd. IV., S. 517), und ihr Gewicht plus dem berechneten Gewicht des zur Analyse angewandten Natrons von dem des geglühten Salzgemenges abgezogen. Der gefundene Ueberschuss wird als Borsäure in Rechnung gebracht.

Zur Bestimmung der Borsäure in den Aetherverbindungen ist bis jetzt kein besserer Weg gefunden worden, als dieselben in einem geräumigen Platintiegel mit concentrirtem Ammoniak zu übergiefsen, abzudampfen und den Rückstand zu glühen. Man erhält dadurch reine Borsäure. Nach Versuchen von Ebelmen beträgt der hierbei stattfindende Verlust nie weniger als 2 Proc., er kann aber auch beim sorgfältigsten Abdampfen der Flüssigkeit leicht auf 4 Proc. steigen.

Die Verbindungen der Borsäure mit fixen Alkalien werden, nach Schweizer, am einfachsten auf die Weise analysirt, dass man eine gewogene Menge derselben mit überschüssiger Salzsäure im Wasserbade verdampft, den Rückstand zur vollständigen Entfernung von nicht gebundener Salzsäure noch einige Male mit Wasser übergiefst und bei derselben Temperatur zur Trockne bringt. Der Rückstand besteht aus einem Chlormetall und freier Borsäure. Die filtrirte und mit Salpetersäure sauer gemachte Lösung wird darauf mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, und aus dem erhaltenen Chlorsilber das Gewicht des Alkalis berechnet, welches mit der Borsäure verbunden war. Ist der Krystallwasser-Gehalt des Salzes bestimmt worden, so ergiebt sich aus dem Verlust das Gewicht der Borsäure.

Hat man gleichzeitig auf Kali und Natron Rücksicht zu nehmen, so ist es am zweckmäfsigsten, die Verbindung im fein gepulverten Zustande in einem geräumigen Platintiegel mit Flusssäure zu übergiefsen, einige Zeit damit zu digeriren und nach vorsichtigem Zusatz von Schwefelsäure zur Trockne zu verdampfen und zu glühen. Es wird dadurch alle Borsäure als Fluorbor verflüchtigt, und die Basen bleiben als schwefelsaure Salze zurück, aus deren Schwefelsäuregehalt sich das Verhältniss zwischen Kali und Natron ergiebt. Die Menge der Borsäure wird, wie oben, aus dem Verlust gefunden.

Die Verbindungen der Borsäure mit den alkalischen Erden werden in Salzsäure aufgelöst, und Baryt, Kalk und Strontion durch Schwefelsäure gefällt. Bei Gegenwart der beiden letzteren Basen ist zur vollständigen Fällung ein Zusatz von Alkohol erforderlich. Aus dem Gewicht der schwefelsauren Salze berechnet man das der Basen; der Verlust ergiebt den Gehalt an Borsäure. Die Kalkerde kann auch aus der salzsauren, mit Ammoniak übersättigten Lösung durch Oxalsäure gefällt werden, nur hat man darauf zu achten, dass durch das Ammoniak nicht ein Theil des Kalks als borsaure Kalkerde abgeschieden werde. Sollte auf Zusatz von Ammoniak eine Trübung entstehen, so muss vor der Fällung mit Oxalsäure so viel Salmiak zugesetzt werden, dass die Lösung wieder vollkommen klar erscheint. Auf ähnliche Weise kann die Magnesia durch phosphorsaures Natron abgeschieden werden, die niederfallende phosphorsaure Ammoniak-Magnesia enthält aber immer eine geringe Menge Borsäure. Ein genaueres Resultat wird erhalten, wenn

Digitized by Google

man die fein gepulverte Verbindung in der oben angegebenen Weise mit Flusssäure und Schwefelsäure zersetzt, und die zurückbleibende schwefelsaure Magnesia als solche oder als pyrophosphorsaure Magnesia zur Wägung bringt.

Bei der Trennung der Borsäure von den eigentlichen Erden verdient die Zersetzung mit Flusssäure und Schwefelsäure ebenfalls den Vorzug.

Die Verbindungen der Borsäure mit den Oxyden der schweren Metalle werden mit Schwefelwasserstoff oder mit Schwefelammonium zersetzt, worauf sich die Zusammensetzung derselben aus dem Gewicht der Schwefelmetalle, oder aus dem anderer, für die Wägung besser geeigneter Verbindungen, welche aus den Schwefelmetallen darzustellen sind, berechnen lässt. — Das Silberoxyd trennt man am einfachsten durch Chlorwasserstoffsäure, das Bleioxyd durch Schwefelsäure und Alkohol von der Borsäure.

Die Bestimmung der Borsäure neben anderen Säuren ist mit keinen Schwierigkeiten verbunden, wenn nur die letzteren mit Schärfe bestimmt werden können, und nicht mehr als eine, oder doch nur wenige Basen vorhanden sind. — Schwefelsäure lässt sich aus der mit Salzsäure sauer gemachten Lösung mit Chlorbarium, die Salzbilder aus der mit Salpetersäure übersättigten Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd abscheiden. Zur Bestimmung der Phosphorsäure fällt man die mit Ammoniak übersättigte und mit Salmiak vermischte Lösung mit Chlorbarium, zersetzt den entstandenen Niederschlag, welcher nur phosphorsaures Salz enthält, mit Schwefelsäure, und fällt aus dem Filtrat die Phosphorsäure mit schwefelsaurer Magnesia und Ammoniak. Ebenso leicht ist die Analyse einiger borsäurehaltiger Silicate auszuführen, wenn dieselben durch Salzsäure zersetzt werden können, und nur eine Base darin zu bestimmen ist, wie im Datolith und Botryolith. Die Analyse weicht dann nicht von der anderer, durch Salzsäure zersetzbarer Silicate ab, und der Borsäuregehalt lässt sich mit ziemlicher Genauigkeit aus dem Verlust berechnen.

Bisweilen stöfst man bei der Bestimmung der Borsäure neben anderen Säuren auf Schwierigkeiten, die bis jetzt noch nicht genügend haben überwunden werden können. Dies gilt namentlich von den Verbindungen des Bors und der Borsäure mit Fluoriden (s. darüber Rose's Handb. d. analyt. Chem. Bd. II., 733), und von einigen borsäurehaltigen Silicaten, die sich nicht durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen lassen und eine gröfsere Zahl von Basen enthalten. Es gehören dahin die Turmaline und der Axinit. Diese letzteren werden am besten in sehr fein gepulvertem Zustande mit Flusssäure und Schwefelsäure zersetzt, und der geglühte Rückstand, welcher aus schwefelsauren Salzen besteht, zur Bestimmung der Basen benutzt. Eine andere Portion des Silicats wird mit einem Gemisch von 2 Thln. trockenem kohlensauren Kali und $1^1/_2$ Thln. kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen, darauf mit Salzsäure übersättigt, und in einer $100^0$ nicht übersteigenden Temperatur zur vollständigen Trockne verdampft. Man befeuchtet den Rückstand mit mäfsig concentrirter Salzsäure und zieht ihn mit einer hinreichenden Menge Wasser aus, wodurch reine Kieselsäure zurückbleibt. Nachdem das Gewicht der Basen und der Kieselsäure, sowie der etwa vorhandene Krystallwassergehalt ermittelt ist, ergiebt sich das Gewicht der Borsäure aus dem Verluste. — Die Borsäurebestimmungen nach der angegebenen Methode werden hauptsächlich deshalb ungenau, weil

Digitized by Google

in den genannten Silicaten fast alle häufiger vorkommenden Basen, oft sogar Lithion, zu bestimmen sind; es kann daher die Summe der Analysenfehler, welche sämmtlich auf die Bestimmung der Borsäure influiren, sehr bedeutend werden, und dazu kommt noch, dass der Borsäuregehalt dieser Silicate gewöhnlich nur wenige Procente beträgt. — Um in diesen Fällen die Borsäurebestimmung weniger abhängig von den Fehlern der einzelnen Bestimmungen zu machen, wird es am geeignetsten seyn, den Rückstand, welchen man nach der Behandlung des Silicats mit Flusssäure und Schwefelsäure erhält, zu wägen, und seinen Schwefelsäuregehalt durch Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Chlorbarium zu ermitteln. Nach Abzug der Schwefelsäure erfährt man dann das Gesammtgewicht der Basen mit grofser Genauigkeit und durch Addition von Basen, Kieselsäure und Wasser das Gewicht sämmtlicher Körper, welche aufser Borsäure in der Verbindung enthalten sind. *Str.*

*Borsaure Salze. Die Borsäure ist eine schwache Säure, sie hebt nur dann die alkalische Reaction der Salzbasen auf, wenn sie denselben in grofsem Ueberschuss zugesetzt wird; gewöhnlich reagiren aber die aus solchen Lösungen anschiefsenden Salze noch schwach alkalisch. Kohlensaure Alkalien werden durch concentrirte Borsäure-Lösungen bei Siedhitze zersetzt; aus mäfsig verdünnten Lösungen borsaurer Salze wird dagegen die Borsäure selbst durch die schwächsten Säuren abgeschieden. Schon ein reichlicher Zusatz von Wasser ist, nach Rose's Versuchen, hinreichend, um den Borax in freie Säure und Natron zu zerlegen. Leitet man, nach Schweizer[1]), in eine kalte Boraxlösung einen Strom von Kohlensäure, so wird gerade so viel davon aufgenommen, als zur Sättigung des im Borax enthaltenen Natrons erforderlich ist, und auf Zusatz von Alkohol entsteht in einer solchen Lösung auch nach längerer Zeit keine Trübung, woraus die vollständige Zersetzung des borsauren Salzes folgt, da Boraxlösungen auch bei sehr grofser Verdünnung noch durch Alkohol gefällt werden. Beim Abdampfen der mit Kohlensäure gesättigten Lösung entsteht dagegen bei gewisser Concentration eine starke Kohlensäure-Entwickelung, und durch Krystallisation wird wiederum gewöhnlicher Borax erhalten. Auf ganz gleiche Weise verhält sich Schwefelwasserstoff; gallertförmige Kieselsäure zerlegt dagegen die borsauren Salze nicht. — Bei Schmelzhitze vermag die Borsäure auch die stärksten Säuren, wenn sie Gasform annehmen können, aus ihren Verbindungen auszutreiben.

Obwohl die Salze der Borsäure vielfältig, hauptsächlich von Berzelius[2]), Arfvedson[3]), L. Gmelin[4]), Tünnermann[5]), H. Rose[6]), Wöhler[7]), Rammelsberg[8]), Ebelmen[9]), Bouquet[10]), Bolley[11]), Herapath[12]) und Laurent[13]) untersucht worden sind, so herrschen doch noch immer verschiedene Ansichten über ihre Sättigungscapacität. Einige Chemiker betrachten den Borax, die gewöhnlich-

---

[1]) Annalen der Chem. u. Pharm. LXXVI, 268.

[2]) Annal. d. Physik Bd. II. u. XXXIV. — [3]) Kongl. Vet. Acad. Handl. f. 1824. [4]) Dessen Handbuch der Chemie. [5]) Kastn. Arch. XX. [6]) Annal. der Physik Bd. IX. [7]) Ebend. XXVIII. [8]) Ebend. XLIX. [9]) Annal. de Chim. et de Phys. [3] XVI, XVII u. XXXIII. [10]) Ebend. XVII. [11]) Annal. d. Chem. u. Pharm. LXVIII. [12]) Phil. Mag. XXXIV. Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXII. [13]) Annal. de Chim. et de Phys. [2] LXVII. und Compt. rend. d. trav. de Chim. 1850.



Digitized by Google

ste und constanteste Verbindung der Borsäure, als neutrales, andere als saures Salz. Im ersteren Falle ist die Formel der wasserfreien Säure $B_2O_6$, im anderen $BO_3$. In der Regel lassen sich die Aether zur Bestimmung der Sättigungscapacität der Säuren anwenden; die Aether der Borsäure und der Kieselsäure machen hievon aber Ausnahmen, indem sie sich in mehrfachen Verhältnissen mit Aethyloxyd, Methyloxyd und Amyloxyd, selbst zu basischen Verbindungen, vereinigen können.

Von der Borsäure waren bis jetzt zwei Aetherreihen bekannt. In der einen Verbindungsreihe ist, nach Ebelmen und Bouquet, 1 Aeq. Aether mit 2 Aeq. Borsäure ($AeO + 2\,BO_3$) verbunden, in der anderen 3 Aeq. Aether mit 1 Aeq. Borsäure ($3\,AeO + BO_3$). Laurent nimmt demzufolge zwei Modificationen der Borsäure: $3\,HO\,.\,BO_3$ und $2\,HO\,.\,B_2O_6$ an; die erstere nennt er Paraborsäure; sie soll 3 Aeq. Base sättigen und allein in den basischen Aetherarten vorkommen. Die andere Modification hat nach ihm ein doppelt so hohes Aequivalentgewicht wie die wasserfreie Paraborsäure, soll aber zur Sättigung nur 2 Aeq. einer Base, oder 1 Aeq. Base und 1 Aeq. Wasser bedürfen. Zu der letzteren Modification gehören, nach Laurent, alle borsauren Salze mit Einschluss des von Ebelmen dargestellten zweifach borsauren Aethyloxyds, welches Laurent aber nach der Formel $(AeO,HO)\,.\,B_2O_6$ zusammengesetzt betrachtet.

Es unterliegt jedoch keinem Zweifel, dass auch neutrale Aether-Verbindungen der Borsäure hervorgebracht werden können (s. borsaures Aethyloxyd), und da neue Analysen des zweifach borsauren Aethyloxyds ergeben haben, dass demselben das von Laurent angenommene Wasser-Aequivalent fehlt, so muss seine Ansicht über die Modificationen der Borsäure, die sich zunächst auf die Aetherverbindungen stützt, schon aus diesem Grunde als unhaltbar erscheinen. Bei Umrechnung der Analysen, welche Laurent von verschiedenen borsauren Salzen gemacht hat, stellt es sich aber auch noch als ganz unzweifelhaft heraus, dass Salze existiren, welche auf 1 Aeq. Base 3 u. 5 Aeq. Säure ($BO_3$) enthalten, und somit möchte es jetzt als feststehend zu betrachten seyn, dass das Aequivalent der Borsäure nicht durch die Formel $B_2O_6$ sondern durch $BO_3$ ausgedrückt werden muss.

Die sauren Salze der Borsäure verlieren selbst bei starker Glühhitze nur schwierig die ganze Menge des Wassers; die Austreibung desselben gelang Laurent bei einigen nur, indem er sie mit Kalkspath oder Bleioxyd heftig glühte. Es geht daraus hervor, dass die Wasseraequivalente, welche in den Salzen mit freier Borsäure zu Hydrat verbunden angesehen werden können, mit gröfserer Affinität gebunden sind als die übrigen, und demgemäfs muss die Zusammensetzung des krystallisirten Borax nicht durch die Formel: $NaO\,.\,2BO_3 + 10$ aq., sondern durch $NaO\,.\,BO_3 + HO\,.\,BO_3 + 9$ aq. ausgedrückt werden, was ebenfalls bei den übrigen sauren Salzen in Anwendung kommt.

Borsaures Aethyloxyd. Die Borsäure verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Aethyloxyd, von denen zwei Verbindungen, ein saurer und ein basischer Aether von Ebelmen und Bouquet untersucht worden sind. Nach Versuchen von Staedeler entsteht beim Vermischen des sauren Aethers mit wasserfreiem Weingeist eine dritte Verbindung, die zwar noch einer näheren Untersuchung bedarf, die aber nichts anderes zu seyn scheint, als der neutrale Aether der Borsäure. — Zweifach borsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O\,.\,2BO_3$,

Digitized by Google

wird, nach Ebelmen[1]), erhalten, wenn man geschmolzene, fein gepulverte Borsäure mit einem gleichen Gewicht absoluten Alkohols übergiefst und das Gemisch in einer Retorte erhitzt, bis der Siedepunkt auf 110° gestiegen ist. Man giefst darauf den übergegangenen Alkohol zurück, erhitzt von Neuem auf 110°, lässt erkalten und zieht den stark aufgequollenen Rückstand mit wasserfreiem Aether aus. Der Aether nimmt borsaures Aethyloxyd auf und lässt wasserhaltige Borsäure zurück. Die geklärte ätherische Lösung wird abgegossen und in einem Oelbade der Destillation unterworfen, worauf man den rückständigen Borsäureäther auf 200° erhitzt, um die letzten Spuren von Alkohol und Aether auszutreiben. Er bildet dann bei gewöhnlicher Temperatur eine durchsichtige, etwas weiche, glasartige Masse von schwachem ätherartigen Geruch und brennendem Geschmack. Zwischen 40 — 50° wird er klebend, entwickelt bei 200° in feuchter Luft weifse Nebel und wird in höherer Temperatur unter Aufblähen und Bildung von Alkohol und ölbildendem Gas zersetzt. Er brennt mit schön grüner, rauchender Flamme und hinterlässt einen Rückstand von geschmolzener Borsäure. In Alkohol und Aether löst er sich, nach Ebelmen, in jedem Verhältniss. Mit Wasser geschüttelt zersetzt er sich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung in Borsäure und Alkohol; dieselbe Zersetzung erleidet er langsam an feuchter Luft, wobei er sich mit einer weifsen Schicht von Borsäurehydrat bekleidet.

Die Zusammensetzung des zweifach borsauren Aethyloxyds gehört nicht zu den gewöhnlichen; grosse Wahrscheinlichkeit musste es haben, dass noch 1 Aeq. basisches Wasser darin vorhanden sey, und Laurent glaubte deshalb auch ohne weitere Versuche die Formel $C_4H_5O.BO_3 + HO.BO_3$ für die Verbindung annehmen zu dürfen. Dieses basische Wasseraequivalent ist aber in der That nicht vorhanden, und es wird aus folgenden Gründen sehr wahrscheinlich, dass Ebelmen's Aether nichts anderes ist, als eine eigenthümliche Verbindung von wasserfreier Borsäure mit neutralem borsauren Aethyloxyd. Wird nämlich die oben erwähnte ätherische Lösung des Borsäureäthers so lange auf 100° erhitzt, bis nur noch in gröfseren Zwischenräumen Tropfen in die Vorlage überfliefsen, so stellt der Rückstand ein klares, farbloses, syrupartiges Liquidum dar, welches einer Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung zufolge ziemlich nahe aus 3 Aeq. wasserfreier Borsäure und 2 Aeq. Aethyloxyd, oder aus 2 Aeq. neutralem borsauren Aethyloxyd und 1 Aeq. wasserfreier Borsäure besteht. Erhitzt man diese syrupartige Flüssigkeit in einem trockenen Luftstrom auf 100°, so findet anfangs eine sehr rasche Gewichtsabnahme statt, bis der Verlust einem Aequivalent neutralem borsauren Aethyloxyd gleichkommt; später wird das Gewicht zwar nicht constant, aber die Abnahme ist auch bei stundenlangem Erhitzen verhältnissmäfsig unbedeutend. Die Analyse ergab, dass der Rückstand nicht mehr Wasserstoff enthielt, als sich mit dem gefundenen Kohlenstoff zu Aethyloxyd vereinigen konnte; und da auch Ebelmen's Analysen von dem auf 200° erhitzten Aether keinen erheblichen Ueberschuss von Wasserstoff zeigen, so ist es klar, dass Laurent's Formel nicht der richtige Ausdruck für die Zusammensetzung von Ebelmen's Aether seyn kann. — Die syrupartige Verbindung besteht aus 1 Aeq. Borsäure und 2 Aeq. borsaurem Aethyloxyd: $BO_3 +$

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. (3) T. XVI. p. 129. Annalen der Chem. und Pharm. Bd. LVII, S. 320.



Digitized by Google

$2\,(C_4H_5O.BO_3)$, die im Luftstrom kürzere Zeit auf 100° erhitzte aus gleichen Aequivalenten Säure und Aether ($BO_3 + C_4H_5O.BO_3$), und sowohl beim längeren Verweilen im heifsen Luftstrom, wie beim Erhitzen auf 200°, verliert die letztere Verbindung allmälig noch einen Theil des Borsäureäthers, so dass endlich ein Gemenge zurückbleibt, in welchem Borsäure und Aethyloxyd in keinem einfachen Verhältniss mehr stehen. Ebelmen's zahlreiche Analysen lassen hierüber keinen Zweifel. — Am besten möchten diese Verbindungen wohl mit den Hydraten der Borsäure zu vergleichen seyn.

Wird der syrupartige Aether mit absolutem Alkohol vermischt, so scheidet sich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung Borsäurehydrat ab, das sich nach kurzem Erwärmen zu einer compacten Masse vereinigt, von der die Flüssigkeit durch Abgiefsen getrennt werden kann. Erhitzt man dieselbe einige Zeit auf 100°, um einen Ueberschuss von Alkohol auszutreiben, so scheidet sich noch etwas Borsäurehydrat ab, und man erhält ein leicht bewegliches, farbloses Liquidum, welches in seinen Eigenschaften dem basischen Aether nahe steht und, dem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte zufolge, als neutrales borsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.BO_3$ zu betrachten ist. Gefunden wurden 32,93 Proc. Kohlenstoff und 6,97 Proc. Wasserstoff; die Formel verlangt 33,38 Proc. Kohlenstoff und 6,96 Proc. Wasserstoff. Der Borsäuregehalt wurde dagegen etwas zu gering gefunden, was übrigens in den mangelhaften Methoden der Borsäure-Bestimmungen seinen Grund haben kann. Die Bildung des neutralen borsauren Aethyloxyds aus der syrupartigen Verbindung lässt sich einfach durch die Gleichung $2\,[BO_3 + 2\,(C_4H_5O.BO_3)] + HO.C_4H_5O = 5\,(C_4H_5O.BO_3) + HO.BO_3$ erklären, und die dabei stattfindende Ausscheidung von Borsäurehydrat liefert einen ferneren Beweis, dass Ebelmen's saurer Aether nicht als wasserhaltige Verbindung zu betrachten ist.

Drittel borsaures Aethyloxyd: $3C_4H_5O.BO_3$, erhält man, nach Ebelmen und Bouquet[1]), durch Sättigen von absolutem Alkohol mit Borchloridgas. Es bilden sich zwei Schichten, von denen die untere eine gesättigte Lösung von Salzsäure in Alkohol ist, während die obere vorwiegend aus dem basischen Aether besteht. Sie wird abgehoben und nach Zusatz von etwas Alkohol der Destillation unterworfen, wobei nur der zwischen 115—125° übergehende Theil, der übrigens die Hauptmenge des Destillats ausmacht, aufgefangen wird. Bei nochmaliger Destillation geht der Aether fast vollständig bei 119° über. Seine Bildung erklärt sich aus der Formel: $3\,(HO.C_4H_5O) + B\text{Cl}_3 = 3\,H\text{Cl} + (3\,C_4H_5O.BO_3)$. Das specif. Gew. beträgt 0,885, das specif. Gew. des Gases 5,07 (gef. 5,14). Er löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol, mischt sich mit Wasser, und zersetzt sich in dieser Lösung nach wenigen Augenblicken unter Abscheidung von Borsäurehydrat. Er verbrennt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, mit grüner Flamme und unter Bildung weifser Borsäuredämpfe.

Borsaures Ammoniumoxyd. Es ist noch nicht geglückt, eine neutrale oder basische Verbindung der Borsäure mit Ammoniumoxyd hervorzubringen, dagegen verbinden sich beide in mehrfachen Ver-

---

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. [3] XVII, 54. Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. LX. 251.

Digitized by Google

hältnissen zu sauren Salzen. — a) Vierdrittel borsaures Ammoniumoxyd: $3(\dot{N}H_4O.BO_3) + HO.BO_3$, erhält man, nach Arfvedson, durch Sättigen von krystallisirter Borsäure mit trockenem Ammoniakgas oder durch Auflösen eines der folgenden Salze in erwärmter concentrirter Ammoniakflüssigkeit. Das auf die erstere Weise entstehende Salz enthält 8 Aequivalente, das aus der erkaltenden Lösung anschiefsende 2 Aeq. Krystallwasser. — b) Zweifach: $\dot{N}H_4O.BO_3 + HO.BO_3 +$ 3 aq., schiefst aus einer Auflösung von Borsäure in überschüssigem Ammoniak in leicht verwitternden rhombischen Krystallen an, die sich in 12 Thln. Wasser auflösen. Beim Verwittern verliert das Salz, ebenso wie das vorhergehende, einen Theil seines Ammoniaks. — c) Vierfach: $\dot{N}H_4O.BO_3 + 3(HO.BO_3) +$ 3aq., wird, nach Arfvedson, erhalten, wenn man in erwärmtem kaustischen Ammoniak so viele Borsäure auflöst, dass die alkalische Reaction fast verschwindet, und langsam erkalten lässt. Es ist luftbeständig und schmilzt beim Erhitzen unter Aufblähen zu verglaster Borsäure. — Auf ähnliche Weise hat Arfvedson (s. Gmel. Handb. I. 847. b.) noch ein anderes Ammoniaksalz erhalten, welches zwischen den Verbindungen b und c zu liegen scheint. Aus seinen Analysen berechnet sich die Formel: $2(\dot{N}H_4O.BO_3) + HO.BO_3 +$ 2 aq. — d) Fünffach: $\dot{N}H_4O.BO_3 + 4(HO.BO_3) +$ 5 aq., wurde zuerst von Gmelin dargestellt, aber als vierfach saures Salz beschrieben. Nach Laurent erhält man es durch Auflösen von überschüssiger Borsäure in Ammoniak und Umkrystallisiren des anschiefsenden Salzes. Es bildet kleine glänzende, gewöhnlich kreuzförmig gruppirte Prismen, die dem klinorhombischen System angehören. Es ist luftbeständig, löst sich in ungefähr 8 Thln. kaltem Wasser und reagirt ebenso, wie die vorhergehenden Salze, alkalisch. Beim Kochen der Lösung entweicht Ammoniak, und der Rückstand erstarrt zu einer körnig krystallinischen Masse, die sich an der Luft nicht verändert und sechsfach saures Salz zu seyn scheint.

Borsaures Amyloxyd. Ebelmen und Bouquet haben zwei, den Aethylverbindungen entsprechende Aether des Amyloxyds untersucht; ein neutraler Aether ist noch nicht dargestellt worden. Es unterliegt aber keinem Zweifel, dass in Betreff der Zusammensetzung des zweifach borsauren Amyloxyds dasselbe gilt, was oben beim zweifach borsauren Aethyloxyd angeführt wurde. — Zweifach borsaures Amyloxyd: $C_{10}H_{11}O.2BO_3$ oder $C_{10}H_{11}O.BO_3 + BO_3$, erhält man durch Uebergiefsen von 1 Thl. feingepulverter wasserfreier Borsäure mit 2 Thln. Amylalkohol und Ausziehen des auf etwa 180° erhitzten Gemisches mit wasserfreiem Aether. Die abgegossene ätherische Lösung wird der Destillation unterworfen und das rückständige zweifach borsaure Amyloxyd auf 250—270° erhitzt, um beigemengtes Fuselöl und Aether vollständig auszutreiben. Es ist dem zweifach borsauren Aethyloxyd in jeder Beziehung ähnlich.

Wird Fuselöl mit überschüssiger wasserfreier Borsäure auf 300° erhitzt, so geht eine farblose Flüssigkeit über, die im Geruch Aehnlichkeit mit dem Amyloxydhydrat hat. Schon unter 100° fängt sie an zu sieden, der Kochpunkt steigt aber rasch, und als Rückstand bleibt eine glasige Masse, die dem sauren Aether ähnlich ist. Da bei der trockenen Destillation des zweifach borsauren Methyloxyds Methyläther übergeht, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass unter den leicht flüchtigen Producten auch der von Balard entdeckte Amyläther enthalten ist.

Digitized by Google

Drittel borsaures Amyloxyd: $3C_{10}H_{11}O . BO_3$, wird wie das drittel borsaure Aethyloxyd erhalten. Es ist ein farbloses ölartiges Liquidum von 0,87 specif. Gew. und schwachem, dem Amyloxydhydrat ähnlichen Geruch. Es brennt mit grüngesäumter Flamme, siedet zwischen 270—275°, das specif. Gewicht seines Gases beträgt nach Versuchen 10,55. In Berührung mit Wasser zersetzt es sich, ebenso wie der saure Aether, in Borsäure und Amylalkohol.

Borsaure Baryterde. Durch doppelte Zersetzung von Barytsalzen mit borsauren Alkalien werden Verbindungen erhalten, die in ihrer Zusammensetzung von einander abweichen, je nach dem Verhältniss der angewandten Salze und der Temperatur, bei welcher die Fällung geschah. — a) Neutrale borsaure Baryterde: $BaO . BO_3 + 10$ aq., wurde von Berzelius durch Fällen von Chlorbarium mit neutralem borsauren Kali dargestellt. Nach Laurent entsteht dieselbe Verbindung beim Vermischen einer warmen Lösung von salpetersaurem Baryt mit fünffach borsaurem Natron; sie scheidet sich in weifsen Flocken ab, die sich etwas in kaltem, reichlicher in heifsem Wasser und in Ammoniaksalzen auflösen. — b) Anderthalb: $2(BaO . BO_3) + HO . BO_3 +$ 14 aq., erhält man, nach Laurent, beim Vermischen einer Chlorbariumlösung mit fünffach borsaurem Natron unter nicht näher angegebenen Umständen. — c) Zweifach: $BaO . BO_3 + HO . BO_3$, wird durch tropfenweises Vermischen einer Boraxlösung mit überschüssigem Barytsalz als weifser flockiger Niederschlag erhalten, der beim Trocknen zu einem zarten Pulver zusammenfällt. Löst sich in 100 Thln. Wasser, leichter in Ammoniaksalzen und in Chlorbarium. Nach Tünnermann enthält die Verbindung 1 Aeq., nach Laurent, welcher zur Darstellung eine ammoniakalische Boraxlösung anwandte, 4 Aeq. Wasser. — d) Dreifach: $BaO . BO_3 + 2 (HO . BO_3) + 12$ aq., fällt, nach Laurent, als weifses krystallinisches Pulver nieder, wenn eine warme Lösung von salpetersaurem Baryt unter fortwährendem Umrühren in eine Lösung von überschüssigem fünffach borsauren Natron getropft wird.

Borsaures Bleioxyd. a) Neutrales: $PbO . BO_3 +$ aq., wird, nach Herapath, durch mehrstündige Digestion des aus Boraxlösung durch ein neutrales Bleisalz gefällten Niederschlags mit starkem Ammoniak erhalten. Es stellt ein schweres amorphes Pulver dar, das sich nicht in Wasser, aber leicht in verdünnter kalter Salpetersäure und in erwärmter Essigsäure auflöst. Bei 120° fängt es an, Wasser zu verlieren, bei 160° wird es wasserfrei. — b) Anderthalb: $2 (PbO . BO_3) + HO . BO_3 + 3$ aq. bildet sich beim Vermischen einer kochenden Bleioxydlösung mit einem grofsen Ueberschuss von Borax. Dieses Salz ist dem vorhergehenden ähnlich; es verliert zwischen 176 und 200° 2 Aeq. Wasser. c) Zweifach: $PbO . BO_3 + HO . BO_3 + 3$ aq., erhält man durch Kochen des anderthalb borsauren Bleioxyds mit einer concentrirten Boraxlösung. Es bildet ein leichtes amorphes Pulver, verliert zwischen 200 und 230° 3 Aeq. Wasser und schmilzt bei Rothglühhitze schwierig zu einer glasigen Masse. — Werden 100 Thle. Bleioxyd mit 64 Thln. Borsäure (1 : 2 Aeq.) zusammengeschmolzen, so erhält man, nach Faraday, ein fast farbloses Glas, das so hart ist wie Flintglas und sich durch ein viel gröfseres Refractionsvermögen auszeichnet.

Wird zweifach borsaures Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure auf-

Digitized by Google

gelöst, und die Lösung bis zum Entstehen eines Salzhäutchens eingedampft, so schiefst beim Erkalten ein Doppelsalz in unregelmäfsigen glänzenden Krystallen an, dessen Zusammensetzung, nach Herapath, durch die Formel $PbO.BO_3 + PbO.NO_5 + aq.$ ausgedrückt wird. — Eine Verbindung von Chlorblei mit borsaurem Bleioxyd: $PbCl + PbO.BO_3 + aq.$, erhält man durch Vermischen heifser Lösungen von Chlorblei und Borax. Das Salz krystallisirt in sehr kleinen unregelmäfsigen, perlmutterglänzenden Nadeln, die nicht von kaltem, aber allmälig von siedendem Wasser zersetzt werden. Bei 120—150° wird es wasserfrei.

Borsaures Kali. a) Neutrales: $KO.BO_3$, entsteht durch Zusammenschmelzen von gleichen Aeq. fein gepulverter, entwässerter Borsäure und kohlensaurem Kali bei Weifsglühhitze. (Bd. I., S. 919.) — b) Zweifach: $KO.BO_3 + HO.BO_3$, krystallisirt mit 4 und mit 5 Aeq. Wasser, wenn eine Lösung von kohlensaurem Kali bei Siedhitze mit Borsäure übersättigt und dann mit einer reichlichen Menge kaustischen Kalis vermischt wird. Beide Salze reagiren alkalisch, lösen sich sehr leicht in kaltem Wasser, und blähen sich beim Schmelzen auf wie Borax. Die Verbindung mit 4 Aeq. Krystallwasser bildet sechsseitige regelmäfsige Prismen, die mit 5 Aeq. gerade rhombische Säulen mit basischer und brachydiagonaler Endfläche. Wird das letztere Salz in einem verschlossenen Gefäfse aufbewahrt, so zerfliefst es, und nach einiger Zeit bilden sich Krystalle, die vierfach gewässertes Salz zu seyn scheinen. — c) Dreifach: $KO.BO_3 + 2(HO.BO_3) + 6\,aq.$, wird wie die vorhergehende Verbindung erhalten, wenn der Lösung eine geringere Menge kaustischen Kalis zugesetzt wird. Es schiefst in rechtwinkeligen Prismen mit vierfach zugespitzten Endflächen an, verändert sich nicht an der Luft, und schmilzt beim Erhitzen ohne sich bedeutend aufzublähen. — d) Fünffach: $KO.BO_3 + 4(HO.BO_3) + 5\,aq.$, schiefst in kleinen glänzenden Prismen, ganz ähnlich dem Ammoniaksalz, an, wenn in eine Lösung von kohlensaurem Kali bei Siedhitze so viel Borsäure eingetragen wird, dass die Flüssigkeit neutral oder schwach sauer reagirt. Das Salz wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Es ist luftbeständig, schmilzt unter starkem Aufblähen, löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser und reagirt neutral. Laurent hatte dieses Salz früher als sechsfach borsaures Kali beschrieben; bei späteren Analysen fand er, dass es beim Glühen hartnäckig einen Theil seines Wassers zurückhält, wodurch die früheren Borsäurebestimmungen zu hoch ausfielen.

Borsaure Kalkerde. a) Neutrale scheint beim Vermischen von Kalkwasser mit Boraxlösung, oder von neutralem borsauren Natron mit Chlorcalcium zu entstehen. — b) Zweifach: $CaO.BO_3 + HO.BO_3$, erhielt Tünnermann durch Fällen einer Lösung von salpetersaurem Kalk mit Borax als weifsen Niederschlag. — c) Vierfach: $CaO.BO_3 + 3(HO.BO_3) + 6\,aq.$, scheidet sich, nach Laurent, als weifser pulveriger Niederschlag ab, wenn Kalkmilch mit einem Ueberschuss von Borsäure gekocht wird. — Eine natürlich vorkommende Verbindung von Borsäure und Kalk scheint der von G. Rose beschriebene Rhodicit zu seyn; es fehlen jedoch noch genauere Analysen. In Verbindung mit kieselsaurem Kalk findet sich der borsaure Kalk im Datolith: $3(CaO.BO_3) + (3\,CaO.4\,SiO_3) + 3\,aq.$ (Bd. II., S. 498) und im Botryolith: $3(CaO.BO_3) + (3\,CaO.4\,SiO_3) + 6\,aq.$ (Bd. I., S. 927); in Verbindung mit borsaurer Magnesia im Hydroboracit, in welchem Hess 13,7—13,3

Digitized by Google

Kalk, 10,7 — 10,4 Magnesia und 26,3 Proc. Wasser fand. Seine Zusammensetzung muss demnach durch die Formel: $\left.\begin{matrix}CaO.BO_3\\MgO.BO_3\end{matrix}\right\} + HO.BO_3 +$ 5 aq. ausgedrückt werden.

Borsaures Kupferoxyd. a) Neutrales: $CuO.BO_3 + x aq.$, scheidet sich, nach Tünnermann, als blaugrüner Niederschlag ab, wenn eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit überschüssiger Boraxlösung vermischt wird; eine Beimengung des folgenden basischen Salzes ist dabei schwer zu vermeiden. Getrocknet stellt die Verbindung eine dunkelgrüne harte Masse dar. — b) Basisches: $CuO.BO_3 + HO.CuO + 2 aq.$, entsteht, wenn bei der Fällung ein Ueberschuss von Kupfervitriol angewandt wird; der Niederschlag verwandelt sich beim Trocknen in ein lockeres grünblaues Pulver. Laurent fand in der bei 100° getrockneten Verbindung nur $1\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser. — Bolley hat vorgeschlagen, das borsaure Kupferoxyd als Ersatz der grünen Arsenfarben in der Malerei und beim Tapetendruck anzuwenden, doch ist es dazu wegen seiner hellblaugrünen Farbe nicht geeignet.

Borsaure Magnesia. a) Neutrale: $MgO.BO_3$, wird, nach Laurent, mit 4 Aeq. Wasser als weißer amorpher Niederschlag erhalten, wenn heiße Lösungen von Borax und salpetersaurer Magnesia vermischt werden. Eine Verbindung mit 8 Aeq. Wasser erhielt Wöhler in sehr zarten, concentrisch vereinigten Nadeln, die bis zu $\frac{1}{2}$ Zoll lang waren, als er eine mit Borax vermischte Lösung von schwefelsaurer Magnesia während eines Winters an einen Ort stellte, an welchem die Temperatur häufig unter den Gefrierpunkt sank. Die Krystalle lösten sich weder in kaltem noch in heißem Wasser, aber leicht in verdünnten Säuren. Natürlich vorkommende neutrale borsaure Magnesia ohne Krystallwasser scheint der Boracit von Segeberg in Holstein zu seyn; seine Zusammensetzung ist nach einer Analyse von Pfaff wesentlich von der des Boracits von Lüneburg ($3 MgO.4 BO_3$) verschieden. — b) Dreifach borsaure Magnesia: $MgO.BO_3 + 2(HO.BO_3) + 6 aq.$, scheidet sich, nach Rammelsberg, in krystallinischen Krusten ab, wenn eine concentrirte Auflösung von Borsäure mit kohlensaurer Magnesia oder mit Magnesiahydrat gekocht und das Filtrat eingedampft wird. Löst sich in 75 Thln. kaltem Wasser, und verliert über Schwefelsäure nicht an Gewicht. Auf gleiche Weise erhielt Rammelsberg ein körniges Salz, dessen Analyse zu der Formel $MgO.6 BO_3 + 18 aq.$ führte. Es muss dahin gestellt bleiben, ob dieses Salz als sechsfach borsaure Magnesia oder nur als ein Gemenge des vorhergehenden oder des folgenden Salzes mit Borsäure zu betrachten ist. — c) Vierfach: $MgO.BO_3 + 3(HO.BO_3) + 8 aq.$, erhielt Laurent bei Wiederholung von Rammelsberg's Versuchen, indem er die durch Kochen von Borsäure mit Magnesia erhaltene Lösung freiwillig verdunsten ließ. Zuerst krystallisirte reine Borsäure, dann ein Gemenge von Borsäure und Salz; nur die letzten Krystallisationen hatten gleiche Zusammensetzung.

Borsaure Magnesia bildet mit borsaurem Natron ein Doppelsalz, welches, nach Wöhler, in großen, dem monoklinometrischen System angehörenden Krystallen anschießt, wenn Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und Borax (etwa gleiche Atomgewichte) vermischt und der freiwilligen Verdunstung überlassen werden. Es ist leicht löslich in kaltem Wasser, reagirt alkalisch, und wird durch Ammoniak nicht gefällt.

Digitized by Google

Nach Rammelsberg wird seine Zusammensetzung durch die Formel $NaO.2BO_3 + 2MgO.3BO_3 + 30$ aq. ausgedrückt. Beim Kochen der Lösung entsteht ein Niederschlag von dreibasischer borsaurer Magnesia: $MgO.BO_3 + 2(HO.MgO) + 8$ aq., der sich beim Erhitzen der Flüssigkeit wieder auflöst. — Dieselbe Verbindung im wasserfreien Zustande erhielt Ebelmen in strahligen perlmutterglänzenden Krystallen von 2,987 specif. Gewicht, indem er Magnesia mit einer hinreichenden Menge Borsäure zusammenschmolz, und die glasige Masse in einer Platinschale längere Zeit der Hitze eines Porcellanofens aussetzte, wobei sich überschüssige Borsäure verflüchtigte. — Durch fünftägiges Erhitzen einer Mischung von 20 Grm. Chromoxyd, 15 Grm. Magnesia und 20 Grm. geschmolzener Borsäure bei anfangender Weifsglühhitze erhielt derselbe Chemiker sehr kleine durchsichtige, prismatische Krystalle, welche die Blasenräume der geschmolzenen Masse ausfüllten, und durch Behandeln mit Salzsäure davon getrennt werden konnten. Sie waren eine Verbindung von Magnesia, Chromoxyd und Borsäure: $6MgO + 3Cr_2O_3 + 2BO_3$, und hatten 3,82 specif. Gew. Auf gleiche Weise erhielt er beim Glühen einer Mischung von 25 Grm. Eisenoxyd, 20 Grm. Magnesia und 25 Grm. geschmolzener Borsäure die Verbindung: $6MgO + 3Fe_2O_3 + 2BO_3$ in kleinen schwarzen prismatischen Krystallen, deren specif. Gew. 3,85 betrug.

Borsaures Methyloxyd. a) Zweifach: $C_2H_3O.2BO_3$, wurde von Ebelmen wie die Aethylverbindung erhalten, und ist dieser in jeder Beziehung ähnlich (s. borsaures Aethyloxyd). Bei der trockenen Destillation zerfällt es in Borsäure und Methyläther. — b) Drittel: $3C_2H_3O.BO_3$, entsteht durch Sättigen von wasserfreiem Holzgeist mit Borchloridgas; es stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,955 specif. Gew. dar, siedet bei 72° und hat 3,66 specif. Gew. in Gasform. Es brennt mit grün gesäumter Flamme, und verhält sich gegen Lösungsmittel wie das basische borsaure Aethyloxyd.

Borsaures Natron. a) Neutrales: $NaO.BO_3$, bildet sich, wenn 1 Aeq. Borax und 1 Aeq. kohlensaures Natron zusammengeschmolzen oder in concentrirter Lösung anhaltend gekocht werden. Es schiefst mit 8 und mit 6 Aeq. Krystallwasser an. (Bd. I., S. 923.) Ein Doppelsalz mit Fluornatrium: $NaO.BO_3 + 3NaF + 8$ aq., erhält man, nach Berzelius, in kleinen rechtwinkligen Prismen mit schiefen Endflächen, wenn beide Salze zu gleichen Atomgewichten in Wasser gelöst und die Lösung in gelinder Wärme verdunstet wird. Es reagirt alkalisch, verwittert bei 40°, und schmilzt bei stärkerem Erhitzen ohne sich bedeutend aufzublähen. — b) Zweifach: $NaO.BO_3 + HO.BO_3$, wird bekanntlich (Bd. I., S. 919), je nach der Temperatur, bei welcher das Salz anschiefst, mit verschiedenem Wassergehalt erhalten; der gewöhnliche prismatische Borax verliert beim Glühen 10 Aequivalente, der oktaëdrische 5 Aeq. Wasser. Wird eine Boraxlösung bei 100° im Wasserbade eingedampft, so entsteht, nach Schweizer, ein amorphes Salz, das beim Glühen nur 4 Aeq. Wasser verliert. Nach Poggiale lösen 100 Thle. Wasser bei 0° 2,83, bei 10° 4,65, bei 20° 7,88, bei 30° 11,90, bei 40° 17,90, bei 50° 27,41, bei 60° 40,43, bei 70° 57,85, bei 80° 76,19, bei 90° 119,66 und bei 100° 201,43 Thle. gewöhnlichen Borax. — Mit Fluornatrium bildet das zweifach borsaure Natron ein Doppelsalz: $(NaO.BO_3 + HO.BO_3) + 6NaF$

Digitized by Google

+ 21 aq., welches auf ähnliche Weise wie das unter a) angeführte Salz erhalten wird, und damit isomorph ist. Eine Verbindung von borsaurem Natron mit borsaurer Kalkerde findet sich im südlichen Peru als Mineral (s. Boronatrocalcit im Suppl.) — Durch Auflösen von arseniger Säure in concentrirter Boraxlösung, Abdampfen bis zur Syrupsconsistenz und Abkühlen auf 0°, erhält man eine strahlig krystallinische Masse, die rasch Feuchtigkeit anzieht und zerfliefst. Schweizer hält diesen Rückstand für eine eigenthümliche Verbindung und stellt dafür die Formel $NaO . AsO_3 + 2(NaO . BO_3 + HO . BO_3) + 2BO_3 . AsO_3 + 8$ aq. auf. Auch Benzoesäure, Gerbsäure, Gallussäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Oelsäure und Colophonium werden, nach Schweizer, in bedeutender Menge von der Boraxlösung aufgenommen. — c) Vierfach: $NaO . BO_3 + 3(HO . BO_3) + 7$ aq., erhielt Bolley, indem er 1 Aeq. Salmiak und 2 Aeq. Borax in Wasser auflöste, und so lange unter Ersatz des verdampfenden Wassers kochte, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte. Beim Abdampfen in sehr gelinder Wärme krystallisirt zuerst Borax, dann das vierfach saure Salz, welches durch eine zweite Krystallisation gereinigt wird. Es bildet harte, durchsichtige oder milchweifse glänzende Krystalle, die sich in 5 — 6 Thln. kaltem Wasser auflösen, und weder auf Lackmus- noch auf Curcumapapier reagiren. — d) Fünffach: $NaO . BO_3 + 4(HO . BO_3) + 7$ aq., schiefst, nach Laurent, in kleinen, zu rundlichen Massen gruppirten Krystallen an, wenn man ein Gemenge von Borax und Borsäure in Wasser auflöst. Es verändert sein Gewicht nicht bei 100° und verliert beim Glühen nur schwierig sein Krystallwasser.

Nach Versuchen von Laurent scheint auch ein sechsfach borsaures Salz zu existiren. Wird eine Lösung von 3 Aeq. Borax mit 2 Aeq. Schwefelsäure vermischt: $3(NaO . 2BO_3) + 2SO_3 = (NaO . 6BO_3) + 2NaO . SO_3$, so wird Lackmus nicht geröthet; wird noch 1 Aeq. Schwefelsäure mehr hinzugefügt, so röthet die Flüssigkeit durch die jetzt völlig in Freiheit gesetzte Borsäure das Lackmuspapier schwach, und der weitere Zusatz von einem Tropfen Schwefelsäure ist hinreichend, um eine starke Reaction auf Lackmus hervorzubringen.

Wird Borax mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen, so werden, nach Arfvedson, 2 Aeq. Kohlensäure ausgetrieben; es scheint daraus die Existenz eines basischen Salzes hervorzugehen, welches auf 2 Aeq. Borsäure 3 Aeq. Natron enthält.

Borsaures Silberoxyd: $AgO . BO_3$, scheidet sich als weifser, am Licht sich schwärzender Niederschlag ab, wenn eine mäfsig verdünnte Silberlösung mit einer gesättigten Lösung von Borax vermischt wird. Durch verdünnte Boraxlösung wird, nach H. Rose, reines Silberoxyd gefällt. Es schmilzt in gelinder Wärme und löst sich in einer hinreichenden Menge Wasser ohne Zersetzung auf. — Durch Vermischen von fünffach borsaurem Kali mit Silbersalpeter soll, nach Laurent, ein zweifach saures Salz erhalten werden, welches sich beim Auswaschen theilweise zersetzt.

Borsaure Strontianerde. Die neutrale Verbindung ist noch nicht dargestellt worden. a) Zweifach: $SrO . BO_3 + HO . BO_3 + 3$ aq., fällt beim Vermischen siedender Lösungen von Borax und Chlorstrontium nieder; löst sich wenig in Wasser, reichlich in Ammoniaksalzen, und verliert bei 280° 3 Aeq. Wasser, während das vierte erst bei Glüh-

Digitized by Google

hitze ausgetrieben wird. — b) Vierfach: $SrO.BO_3 + 3(HO.BO_3) + 3\,aq.$, scheidet sich, nach Laurent, als weifses Pulver ab, wenn das vorhergehende Salz mit Borsäure gekocht, und die filtrirte Lösung durch Abdampfen concentrirt wird. *Str.*

Borstickstoff (Stickstoffbor, Aethogen). Balmain[1]), der Entdecker des Borstickstoffs, hielt denselben für eine dem Cyan analoge Verbindung, und nannte ihn wegen seiner Eigenschaft, in der Oxydationsflamme mit schönem phosphorescirendem Lichte zu brennen, Aethogen. Er glaubte Verbindungen desselben mit Metallen (Aethonide) dargestellt zu haben, doch überzeugte er sich später von deren Nichtexistenz. Wöhler[2]) hat zuerst die Zusammensetzung des Borstickstoffs richtig erkennt, seine Zersetzung genau erforscht, und eine einfachere Methode zur Darstellung desselben aufgefunden.

Formel: $BN$ (= 43,76 Proc. Bor und 56,36 Proc. Stickstoff).

Nach Balmain erhält man den Borstickstoff 1) durch einstündiges starkes Glühen von 7 Thln. feingepulverter wasserfreier Borsäure und 20 Thln. Cyankalium, und Auslaugen der geglühten Masse mit Wasser; 2) durch Glühen eines Gemisches von 7 Thln. wasserfreier Borsäure und 9 Thln. Mellan; 3) durch Erhitzen von 58 Thln. Cyanquecksilber, 7 Thln. wasserfreier Borsäure und 5 Thln. Schwefel. — Wöhler stellte später dieselbe Verbindung dar durch Glühen von calcimirtem Borax mit entwässertem Blutlaugensalz und entfernte fremde Einmengungen durch Schmelzen mit Salpeter und Ausziehen der geschmolzenen Masse mit Wasser und Salzsäure. Am einfachsten erhält man aber den Borstickstoff, nach Wöhler, auf folgende Weise: 1 Thl. reiner, vollkommen entwässerter Borax und 2 Thle. trockener Salmiak werden auf's Genaueste gemengt, und in einem bedeckten Porcellantiegel oder besser in einem Platintiegel bis zum vollständigen Glühen erhitzt, wobei sich die Salze in der Weise zersetzten, dass Wasser, Chlornatrium und Borstickstoff entstehen, denen 1 Aeq. Borsäure beigemengt bleibt: $NaO.2BO_3 + NH_4Cl = BN + NaCl + 4HO + BO_3$. Die geglühte ungeschmolzene Masse wird darauf fein zerrieben, zur Ausziehung von Chlornatrium und Borsäure mit einer grofsen Menge Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt worden ist, ausgekocht, und der Borstickstoff auf einem Filtrum gesammelt und mit heifsem Wasser gewaschen.

Nach keiner der angeführten Methoden hat übrigens der Borstickstoff vollkommen rein erhalten werden können; immer enthält er eine Beimengung von Borsäure, die während der Bildung desselben so vollständig davon eingeschlossen wird, dass sie nicht mit Wasser und Säure ausgezogen werden kann.

Wöhler fand in dem mit Salmiak bereiteten Borstickstoff gegen 9 Proc. Borsäure, also ziemlich nahe 1 Aeq. Borsäure auf 14 Aeq. Borstickstoff; später hat auch Marignac[3]) in dem nach Balmain's Methoden dargestellten Borstickstoff dieselbe Verunreinigung, jedoch in wechselnden Mengen, nachgewiesen. — Es ist nicht unwahrscheinlich, dass

---

[1]) Philosoph. Magaz. Oct. 1842; June 1843; Juli 1843; March. 1844. — Journ. f. prak. Chem. XXVII. 422, XXX, 14 u. XXXII. 494.

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LXXIV, 70.

[3]) Archiv de science phys. et natur. XVII, 159. Annal. der Chem. und Pharm. LXXXI, 247.

Digitized by Google

sich diese Beimengung von Borsäure ganz einfach dadurch beseitigen lässt, dass man nicht Borax, sondern neutrales borsaures Natron mit Salmiak glüht: $NaO.BO_3 + NH_4Cl = BN + NaCl + 4HO.$, und die fein geriebene Masse zur Ausziehung von Chlornatrium anhaltend mit heifsem Wasser auswäscht.

Im trockenen Zustande bildet der Borstickstoff ein leichtes weifses Pulver, in welchem selbst bei 500facher Vergröfserung keine Spur von Krystallisation bemerkt wird. Er verträgt Nickelschmelzhitze, ohne sich zu verändern, und zeichnet sich durch eine merkwürdige Indifferenz gegen Lösungsmittel, selbst gegen concentrirte Säuren und Kalilauge aus. Beim kürzeren Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure nimmt man kaum eine Einwirkung wahr; wird dagegen die Schwefelsäure darüber abgedampft, so tritt eine partielle Zersetzung in Borsäure und Ammoniak ein. Rascher wird der Borstickstoff beim Erwärmen mit concentrirter Flusssäure zersetzt, wobei sich viel Fluorborammonium bildet. Beim Glühen in einem Strome von Wasserstoff, Sauerstoff oder Chlorgas bleibt er unverändert, mit Wasserdampf verwandelt er sich dagegen bei Glühhitze in Borsäure und Ammoniak; dieselbe Zersetzung erleidet er beim Erhitzen mit Wasser in einem hermetisch verschlossenen Glasrohr auf 200° und beim Schmelzen mit Kalihydrat.

Im möglichst reinen Zustande zeigt der Borstickstoff die Eigenschaft, glänzender als irgend ein anderer Körper mit grünlich weifsem Licht zu phosphoresciren, wenn er mit der äufseren Kante einer Flamme in Berührung kommt; im weniger reinen Zustande zeigt er dagegen diese Eigenschaft nicht, oder doch nur in unbedeutendem Grade. Mit diesem Verbrennungsphänomen ist immer eine langsame Oxydation verbunden. Erhitzt man ihn in einer, mit Sauerstoff angeblasenen Alkoholflamme, so verbrennt er rasch mit grünlich weifser schwacher Flamme unter Bildung von Borsäuredampf. Wird er mit leicht reducirbaren Metalloxyden erhitzt, so entwickeln sich rothe Dämpfe und die Metalle werden regulinisch abgeschieden. Kohlensaures Kali verwandelt sich damit gerade auf in borsaures und cyansaures Kali $BN + 2(KO.CO_2) = KO.BO_3 + KO.C_2NO$), und bei Anwendung eines Ueberschusses von Borstickstoff entsteht gleichzeitig Cyankalium. Bei dieser Zersetzung tritt also eine vollständige Desoxydation der Kohlensäure ein. Freie Kohlensäure wird dagegen, selbst bei starker Glühhitze nicht vom Borstickstoff zersetzt. *Str.*

Borneen [1]). Formel: $C_{20}H_{16}$. So nennt Gerhardt einen mit dem Terpenthinöl isomeren öligen Kohlenwasserstoff, welcher einen Bestandtheil des rohen Baldrianöls ausmacht und mit dem flüssigen Camphor von Borneo (von *Dryobalanops Camphora*) identisch ist.

Man erhält das Borneen aus dem Baldrianöl durch fractionirte Destillation, wobei die ersten Portionen besonders aufgefangen und über schmelzendes Kalihydrat rectificirt werden. Hierdurch wird ein sauerstoffhaltiges Oel, welches dem Borneen beigemischt war, unter Entwickelung von Wasserstoff zu Baldriansäure oxydirt, welche mit dem Kali verbunden zurück bleibt.

Das Borneen ist ein leicht flüssiges, farbloses Oel, dessen Geruch

---

[1]) Journal für prakt. Chemie. Bd. XXVIII, S. 34—50.

Digitized by Google

dem des Terpenthinöls ähnelt. Es siedet bei + 160° unter einem Luftdruck von 760$^{mm}$. Specif. Gewicht des Dampfes = 4,60.

Chlorwasserstoffgas giebt damit eine krystallisirbare Verbindung. Von überschüssigem Brom wird das Borneen verdickt und unter Bildung von Bromwasserstoffsäure zersetzt. Schmelzendes Kali greift es nicht an, lässt man aber das Borneen längere Zeit über Kalilauge stehen und destillirt dann, so findet sich in dem Destillate eine feste krystallinische Substanz von allen Eigenschaften des Borneocamphors (s. d. Art.). Ist das Borneen nicht ganz rein, so bildet rauchende Salpetersäure damit gewöhnlichen Laurineencamphor, der sich nach Neutralisation der Säure abdestilliren lässt. Ganz reines und wasserfreies Borneen oxydirt sich auch bei längerer Berührung mit Sauerstoff nicht. *Wp.*

## Borneo-Camphor, s. d. Art. Camphor von Borneo.

**Borneol** nennt Gerhardt den festen Borneocamphor von *Dryobalanops Camphora*, dessen Formel = $C_{20}H_{18}O_2$ ist; (vergl. den Art. Camphor von Borneo). Das Borneol verliert durch Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure 2 Aeq. Wasser und wird in Borneen verwandelt, umgekehrt geht das letztere durch Incorporation von Wasser in Borneol über. Salpetersäure verwandelt das Borneol in gewöhnlichen Camphor. *Wp.*

**Boyle's rauchende Flüssigkeit**, *Liquor fumans Beguini*, einfach Schwefelammonium, *Sulphuretum ammonii*. Formel: $NH_4S$ oder $NH_3 . HS$; wird durch Destillation von 2 Thln. Salmiak, 2 Thln. Aetzkalk und 1 Thl. Schwefel, oder, nach Righini, von 6 Thln. Salmiak, 18 Thln. Kalk und 3 Thln. Schwefel in einer Retorte mit gut abgekühlter Vorlage erhalten. Bineau stellte diese Verbindung aus 2 Vol. Ammoniakgas und 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas dar, welche unter starker Abkühlung zusammengebracht wurden. Das Einfach-Schwefelammonium ist eine goldgelbe Flüssigkeit, die ammoniakalisch riecht und an der Luft raucht. Dieses Rauchen beruht auf einer Oxydation der flüchtigen Verbindung, in sauerstofffreien Gasen findet es nicht statt. Durch Digestion mit Schwefel nimmt das Einfach-Schwefelammonium noch mehr davon auf, wird dabei dicklich und raucht nicht mehr. Die so dargestellte höhere Schwefelungsstufe wird durch Zusatz von Wasser unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. *Wp.*

**Brasileïn**[1]) nennt Preisser den rothen Farbstoff, der sich aus seinem farblosen Brasilin durch Oxydation bildet; dieser Brasileïn bildet mit Bleioxyd einen Lack, dessen Zusammensetzung angeblich 2 PbO. $C_{36}H_{14}O_{14}$ ist, während das Brasilinbleioxyd nach seiner Erzählung $PbO . C_{36}H_{14}O_{12}$ ist, was so freilich eine einfache Erklärung für die Färbung an der Luft giebt, deren Richtigkeit zu beweisen einer weitern Untersuchung überlassen werden muss.

*Fe.*

---

[1]) Annal. der Chemie u. Pharm. LII, S. 369. (vergl. damit LXII. S. 129); Journal für praktische Chemie XXXII. S. 189; und Pharm. Centralblatt für 1844, S. 386.

Digitized by Google

Brasilin hat Chevreul einen von ihm aus dem Brasilien- oder Fernambukholz dargestellten Farbstoff genannt. Er zieht das Farbholz mit warmem Wasser aus, und dampft die Auflösung ab, um die darin enthaltene freie Essigsäure zu verjagen. Der trockene Rückstand wird in Wasser gelöst und mit Bleioxyd geschüttelt, um alle freien Säuren fortzunehmen, das Filtrat dann nochmals zur Trockne abgedampft, und nun in Alkohol gelöst, die alkoholische Lösung wieder zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Leim gefällt zur Abscheidung von Gerbsäure; jetzt muss das Filtrat nochmals abgedampft und wieder in Alkohol gelöst werden, um den überschüssigen Leim zu entfernen. — Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung krystallisirt dann das Brasilin in rothgelben Nadeln. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich; die Lösung ist schön roth, wenn sie keine freie Säure enthält; ein Zusatz von Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoff macht sie schmutzig gelb, Fluorwasserstoff zuerst gelb, dann grüngrau, Phosphorsäure und Citronensäure färben sie schön und dauerhaft gelb, während Essigsäure ihr eine gelbrothe Färbung ertheilt, beim Verdampfen an der Luft aber damit einen schön rothen Rückstand giebt. Die durch Citronensäure hervorgebrachte gelbe Farbe eignet sich zum Färben auf Wolle oder Seide.

Durch Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Unterschwefelsäure, sowie durch Borsäure wird der Farbstoff gebleicht und zerstört; ebenso wirken Zink und verdünnte Säure, wenn sie mit Brasilin in Berührung kommen.

Alkalien verwandeln die rothe Farbe einer Brasilinlösung in Violett oder Blau, daher Fernambukinfusum als Reagens auf die genannten Basen dient; mit Thonerdehydrat bildet das Brasilin einen mehr carmoisinrothen Lack.

Preisser hat nach seiner Angabe aus Fernambukholz, durch Behandeln mit basisch salpetersaurem Bleioxyd und Zersetzen der gebildeten Verbindung durch Schwefelwasserstoff, einen farblosen Körper erhalten, den er Brasilin nennt, und der nach ihm mit Bleioxyd eine farblose Verbindung $= PbO.C_{36}H_{14}O_{12}$ giebt. Das Brasilin geht durch Oxydation in das schön gefärbte Brasileïn über, nach Preisser durch Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff. Die zweifelhaften Angaben machen es unnöthig, die Eigenschaften des Brasilins von Preisser näher zu beschreiben. (Vgl. Brasileïn.) *Fe.*

Braunkohlenöl — *Ol. lithanthracis*; *Ol. empyreumaticum e ligno fossili* — ist ein brenzliches Oel, welches durch trockene Destillation der Braunkohle erhalten wird. Zuerst kommt eine wässerige alkalisch reagirende Flüssigkeit, dann folgt das Oel. Es ist butterartig, braungrün und riecht unangenehm, wie ein Gemisch von Bernsteinöl, Knochenöl und Steinöl. Der Geschmack ist scharf brenzlich. Durch Behandlung mit Aether und Alkohol lässt es sich in mehrere ölartige Körper zerlegen. Es enthält Schwefel eingemengt und auf ein Pfund etwa 30 Gran Kreosot, welches sich ziemlich rein daraus darstellen lässt.

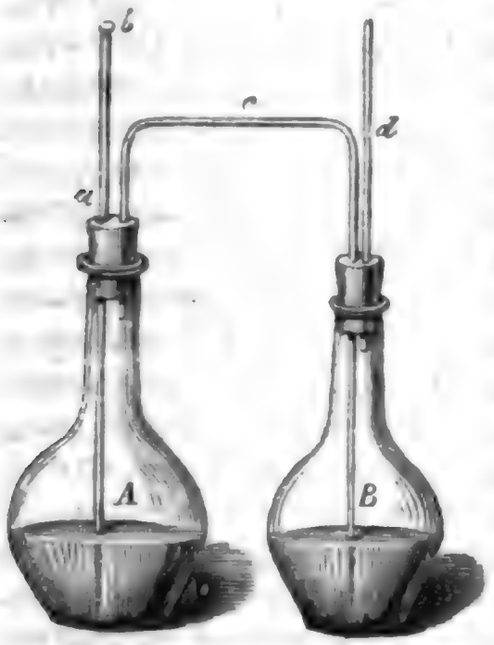
Es ist innerlich und äufserlich gegen Gicht und Rheumatismus angewendet worden. *Wp.*

Braunsteinprobe. Aufser den bereits Bd. I, S. 937.

Digitized by Google

u. ff. angeführten Prüfungsmethoden des Braunsteins sind seither verschiedene neue oder abgeänderte vorgeschlagen worden. Die bequemste und für alle technischen Zwecke genügende ist von Fresenius und Will[1]) angegeben. Sie gründet sich, wie die Berthier'sche und Thomson'sche, auf die Umwandelung der Oxalsäure in Kohlensäure durch die Einwirkung von Braunstein. Ein Aequivalent Braunstein veranlasst die Entwickelung von 2 Aequivalent Kohlensäure aus 1 Aeq. Oxalsäure ($MnO_2 + C_2O_3 = MnO + 2CO_2$). Kennt man daher das Gewicht der entwichenen Kohlensäure, so kann man leicht den Procentgehalt eines Braunsteines an reinem Superoxyd daraus berechnen. Nähme man 0,993 Grm. Braunstein zur Probe, so würden die Centigramme der entwichenen Kohlensäure den unmittelbaren Ausdruck für den Procentgehalt des Braunsteins an reinem Superoxyd geben. Es ist zweckmäfsiger, etwa die dreifache Menge Braunstein, 2,98 Grm., zur Probe zu verwenden, um eine gröfsere Gewichtsdifferenz durch die entwichene Kohlensäure zu erhalten, natürlich muss man den Gewichtsverlust dann ebenfalls mit drei dividiren, um die dem Procentgehalt an Superoxyd entsprechende Zahl zu finden.

Enthält der Braunstein neben Superoxyd nur Schwerspath, Gyps, Kieselerde oder andere von Säuren unangreifbare Bestandtheile, so ist die Prüfung sehr einfach. Man bringt in das Kölbchen *A* der beistehenden Figur, 2,98 Grm. feingeriebenen Braunstein, fügt ungefähr 8 Grm. pulverisirten, neutralen, oxalsauren Kalis oder 6 Grm. neutralen, oxalsauren Natrons und so viel Wasser hinzu, dass das Kölbchen bis zu $^1/_3$ gefüllt erscheint, drückt die Korke, nachdem *B* halb mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt worden ist, luftdicht fest, tarirt den so hergerichteten Apparat, saugt bei *d* etwas Luft aus, wodurch, wie S. 103. Art. Alkalimetrie Suppl. genauer beschrieben worden, Schwefelsäure von *B* in den Kolben von *A* tritt. Es entsteht, indem Oxalsäure frei wird, sogleich durch Einwirkung des Braunsteins auf dieselbe Kohlensäureentwickelung. Lässt diese nach, so saugt man nochmals Schwefelsäure über, damit sich die Flüssigkeit in *A* stärker erwärmt. Die Zersetsung ist beendet, wenn keine Kohlensäureentwickelung mehr stattfindet und das schwarze Braunsteinpulver völlig verschwunden ist. Hierauf öffnet man den Wachspfropfen bei *b* und saugt bei *d* so lange Luft durch den Apparat, bis diese nicht mehr nach Kohlensäure schmeckt. Die ganze Operation ist längstens in 10 Minuten vollendet. Man lässt den Apparat erkalten und wägt ihn. Aus dem Gewichtsverlust, dem Gewicht der entwichenen Kohlensäure, erfährt man bei Anwendung der oben genannten Mengenverhältnisse durch Division mit 3 direct die Procente des vorhanden gewesenen Superoxydes.




Die Anwendung von neutralem oxalsauren Salz ist deshalb anzurathen, weil Oxalsäure oder gewöhnliches Kleesalz, sobald sie, mit Braun-

[1]) Annal. der Chemie, Bd. XLIX, S. 137.

Digitized by Google

stein gemengt, mit Wasser übergossen werden, Kohlensäure entwickeln und dadurch Verlust oder mindestens ein sehr hastiges Wägen veranlasst werden würde.

Enthalten die zu prüfenden Braunsteine kohlensauren Kalk oder Baryt u. s. w., worauf man sie vorläufig durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure leicht untersuchen kann, so übergiefst man die abgewogene Probe in dem Kölbchen *A* mit Salpetersäure, die mit ihrem 20-fachen Volumen Wasser verdünnt worden ist, und digerirt während einiger Minuten in der Kälte, giefst darauf die Flüssigkeit durch ein kleines Papierfilter, wäscht den Rückstand im Kölbchen mit destillirtem Wasser und mit demselben das Filter aus, wirft hierauf letzteres mit dem darauf gebliebenen feinsten Braunsteinpulver in das Kölbchen zurück, setzt das neutrale oxalsaure Salz zu, und vollendet den Versuch, genau wie oben beschrieben.

Kommt es darauf an, zu wissen, wie viel Säure bei einem Braunstein auf die Verbindung mit den verunreinigenden Substanzen: Thonerde Eisen, Kalk, Manganoxydul u. s. w., verwendet wird, wie viel Säure nutzlos geopfert werden muss, so wird die Prüfung allerdings etwas umständlicher. Zu diesem Zwecke muss man von einer Schwefelsäure, deren Stärke genau bekannt ist, so viel in das Kölbchen *A* abwiegen, dass 5,47 Grm. wasserfreie Säure darin enthalten sind; dann fügt man so viel Wasser hinzu, dass das Gefäfs davon zu $^1/_4$ angefüllt wird, giebt 6,5 bis 7 Grm. neutrales oxalsaures Kali oder 1 Grm. weniger von dem entsprechenden Natronsalz hinzu, wägt in einem kleinen Röhrchen 2,98 des zu prüfenden Braunsteins und in einem zweiten ungefähr eben so viel von reinem Superoxyd ab. Dies alles mit dem gefüllten Apparat tarirt man auf der Wage, wirft dann das Röhrchen mit dem zu prüfenden Braunstein in das Kölbchen *A*, verschliefst es rasch und taucht es, sobald die Kohlensäureentwickelung langsamer wird, in heifses Wasser, um die Einwirkung zu vollenden. Man öffnet die mit dem Wachspfröpfchen *b* verschlossene Röhre *a*, ehe man das Kölbchen aus dem heifsen Wasser nimmt, saugt die Kohlensäure aus, lässt abkühlen und bringt den Apparat wieder auf die Wagschale, welche noch mit dem Röhrchen voll reinem Superoxyd belastet ist. Die sich zeigende Gewichtsabnahme in Centigrammen durch 3 dividirt, giebt die Procente an Superoxyd, welche der Braunstein enthielt. Man wirft jetzt das Röhrchen mit reinem Superoxyd ebenfalls in das Kölbchen *A* und vollendet den Versuch durch Eintauchen in heifses Wasser. Nach dem Aussaugen der Kohlensäure bringt man den Apparat wieder auf die Wage und legt 3 Grm. hinzu, was der Menge an Kohlensäure entspricht, die sich durch die vorhandene Schwefelsäure aus dem neutralen oxalsauren Salze entwickeln konnte, wenn sie nur zur Zersetzung von Superoxyd verwendet wurde. Wird aber durch die zugelegten 3 Grm. das Gleichgewicht nicht wiederhergestellt, sondern muss man auf der Seite der Tara Gewichte zulegen, ist also weniger Kohlensäure entwickelt, ein Theil der Schwefelsäure somit zur Sättigung anderer Basen verbraucht worden, so erhält man die Angabe des Gewichtes derjenigen Menge an wasserfreier Schwefelsäure, welche nutzlos bei der Zersetzung von 100 Theilen solchen Braunsteines verwendet werden müssen, wenn man die zugesetzten Centigramme mit 0,6114 multiplicirt. Dieselbe Zahl mit 0,333 multiplicirt, giebt an, wieviel von 100 Thln. aufgewendeter Schwefelsäure nutzlos für die Sauerstoffentwickelung verbraucht wurde. Dieselbe Zahl mit 0,5552 multiplicirt, zeigt die Menge der für

Digitized by Google

die Chlorentwickelung unnütz verwendeten wasserfreien Salzsäure an, welche bei der Benutzung von 100 Theilen solchen Braunsteines aufgewendet wurde. Dieselbe Zahl mit 0,333 multiplicirt, giebt die vergeudete Menge von je 100 Theilen wasserfreier Salzsäure. War der zu prüfende Braunstein reines Superoxyd, so musste sich gleich bei der ersten Operation ein Verlusst von 3 Grm. zeigen. Enthielt er nur durch Säuren unangreifbare, also wirkungslose Beimengungen, so musste durch das im zweiten Versuche beigefügte Superoxyd die noch vorhandene freie Schwefelsäure so viel Kohlensäure entwickeln, als in dem ersten an 3 Grm. fehlte, war aber Schwefelsäure anderweitig gesättigt worden, so musste dieser eine geringere Kohlensäureentwickelung entsprechen.

L. Müller[1]) hat in neuester Zeit vorgeschlagen, eine abgewogene Menge von Braunstein mit überschüssiger Salzsäure zu erhitzen und das sich entwickelnde Chlor in titrirter Zinnchlorürlösung aufzufangen. Hat man die Zinnchlorürlösung vorher genau mittelst Eisenchloridlösung auf ihren Gehalt an Chlorür geprüft, und untersucht wieder den Gehalt nach der Einwirkung des aus dem Braunstein entwickelten Chlors, so wird man offenbar die Menge des letzteren leicht mit Genauigkeit berechnen können; aber diese Methode so gut wie die schon früher von Levol vorgeschlagene, das entwickelte Chlor auf eine bekannte Menge von Eisenoxydul einwirken zu lassen und dann mittelst einer titrirten chlorsauren Kalilösung zu erforschen, wieviel des Eisenoxyduls noch zu oxydiren geblieben, oder nach Marguerite, der statt des chlorsauren Kalis mineralisches Chamäleon wählt, ist mindestens umständlicher, als die von Will und Fresenius vorgeschlagene, beansprucht complicirte Apparate und Verfahrungsweisen, die Vorräthighaltung titrirter Lösungen, die sich durch den Einfluss der Luft verändern, und gestattet nicht die Ermittelung der nutzlos für die Sauerstoffentwickelung verbrauchten Säure. *V.*

## Brean, s. Icicaharz.

***Brechweinstein.** Wenn man ein arsenikfreies Schwefelantimon haben kann, so ist die Vorschrift der Londoner Pharmakopoe zur Bereitung des Brechweinsteins, wie sie von Mohr verbessert worden, sehr expedit und vortheilhaft. Darnach werden 12 Unzen fein gepulvertes Schwefelantimon mit 12 Unzen grob zerstofsenem Salpeter gemengt und in eine erwärmte Mischung von 12 Unzen Schwefelsäure mit 24 Unzen Wasser eingetragen. Die graue Farbe des Schwefelantimons verändert sich bald und geht bei der nachfolgenden Digestion, die so lange fortgesetzt wird, als sich Stickstoffoxyd entwickelt, in ein schmutziges Weifs über. Man verdünnt darauf mit heifsem Wasser und wäscht durch Decantiren aus. Dabei setzt man zuletzt dem Auswaschwasser etwas kohlensaures Natron zu, so dass die Flüssigkeit anfängt alkalisch zu reagiren und digerirt damit, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt. Der darauf völlig ausgewaschene Bodensatz wird mit 12 Unzen Weinstein und so viel Wasser gemischt, dass ein dünner Brei entsteht. Diesen digerirt man einige Zeit bei gelinder Wärme und wenn er eine körnige Beschaffenheit angenommen, löst man ihn in einer gröfsern Menge Wasser auf, filtrirt und lässt das Filtrat an einem

[1]) Annal. der Chemie, [2] Bd. IV, S. 99.



Digitized by Google

temperirten Orte krystallisiren. Die zuerst anschiefsenden Krystalle sind hinreichend rein, die spätern sind mehr oder weniger gelb gefärbt und müssen durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Ein völlig arsenikfreies Schwefelantimon ist indess käuflich nur selten, vielleicht gar nicht zu erhalten, deshalb hat die neue preufsische Pharmakopoe zur Bereitung eines arsenikfreien Brechweinsteins eine andere Vorschrift gegeben. Ein Pfund rohes Schwefelantimon wird nämlich in einem gläsernen Kolben mit 4 Pfund roher Salzsäure so lange erwärmt, bis sich kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt. Die erkaltete Lösung wird filtrirt, im Freien bis auf anderthalb Pfund abgedampft und hierauf mit 30 Pfund Brunnenwasser gemischt oder mit so viel, dass auf weitern Zusatz keine Trübung mehr entsteht. Dann wäscht man den entstandenen Niederschlag mit gemeinem Wasser durch Decantiren aus und digerirt ihn mit 2 Unzen kohlensaurem Natron, in 16 Unzen destillirtem Wasser aufgelöst, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt. Der Niederschlag wird darnach nochmals gehörig ausgewaschen und getrocknet. 4 Unzen desselben werden mit 5 Unzen Weinstein, welcher durch Digestion mit Salzsäure von weinsaurem Kalk befreit worden, und 4 Pfund destillirtem Wasser unter Ersatz des verdunstenden Wassers eine Stunde lang gekocht, dann dampft man die Flüssigkeit bis etwa auf 3 Pfund ab, filtrirt und lässt krystallisiren.

Bei dieser Bereitungsart setzt man voraus, dass das im rohen Schwefelantimon befindliche Schwefelarsenik sich nicht auflöst. Sollte es dennoch als Chlorarsenik aufgelöst werden, so würde es sich, sammt dem in der rohen Salzsäure sehr häufig enthaltenen, bei dem Abdampfen der Flüssigkeit verflüchtigen. Man kann das Abdampfen auch im Destillationsapparate vornehmen und so lange fortsetzen, bis das Uebergehende sich stark mit Wasser trübt. Dabei bedecken sich die Wände der Vorlage zuweilen mit einem gelben Beschlage von Schwefelarsenik, welches dadurch entsteht, dass das noch immer in der Flüssigkeit enthaltene Schwefelwasserstoffgas auf das sich verflüchtigende Chlorarsenik zersetzend einwirkt.

Wenn das Schwefelantimon, wie gewöhnlich, bleihaltig ist, so scheidet sich beim Erkalten der concentrirten Flüssigkeit ein grofser Theil des Bleies als Chlorblei in glänzenden Schuppen aus, aber beim Fällen derselben mit Wasser geht auch eine gewisse Menge Blei mit in den Niederschlag über. Dies lässt sich allerdings durch Auswaschen entfernen, aber wegen der Schwerlöslichkeit des Chlorbleies nur schwierig. Dass es vorhanden ist, merkt man an dem schwarzen Niederschlage, welchen das Waschwasser gegen das Ende des Auswaschens mit Schwefelwasserstoff giebt.

Das Filtriren der concentrirten Flüssigkeit gelingt am besten, nachdem sie zuvor mit kleinen Portionen Wasser verdünnt ist, die so lange zugesetzt werden, bis eine Trübung zu entstehen anfängt. Ohne dies reifsen gewöhnlich die Filter.

Wenn der anzuwendende Weinstein nicht mit Salzsäure von weinsaurem Kalk befreit worden ist, so bedecken sich die Krystalle des Brechweinsteins oft mit einer Schicht feiner, federartiger Krystalle von weinsaurem Kalk. Dies ist eine sehr unangenehme Verunreinigung, welche das Auflösen in bedeutenden Mengen Wassers, ein langweiliges Abdampfen und Umkrystallisiren nöthig macht.

Mohr hält das Kochen des Weinsteins mit dem Antimonoxyd für

Digitized by Google

unnöthig und nachtheilig. In der That geht die Bildung des Brechweinsteins auch ohne das recht gut von Statten, wenn nur gelinde digerirt wird, und es soll sich dann auch nicht so viel von der gummiartigen Mutterlauge bilden, welche immer einen Verlust an Brechweinstein zu Wege bringt.

Von der frühern Darstellung des Antimonoxyds durch Digestion des metallischen Spiefsglanzes mit Salpetersäure ist man zurückgekommen. Bei verdünnter Säure ist die Einwirkung sehr langsam, bei concentrirter kann man die Bildung höherer Oxydationsstufen, die sich für den Brechweinstein nicht eignen, kaum vermeiden. Ueberdies bleibt immer eine unbestimmte Menge Spiefsglanz unoxydirt, so dass man das erforderliche Quantum von Weinstein nicht darnach abmessen kann.

Man hat vorgeschlagen, Schwefelantimon durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure zu oxydiren, das Oxyd auszuwaschen, durch Digestion mit kohlensaurem Natron von Schwefelsäure zu befreien und dann nach dem Auswaschen zum Brechweinstein zu verwenden, allein diese Methode ist kostspieliger als die der preufsischen Pharmakopoe und liefert kein so gutes Product.

Pfaff und Andere sind der Meinung, dass der krystallisirte Brechweinstein stets arsenikfrei sey. Andere sind der Sache nicht so gewiss. Duflos schlägt deshalb vor, die Krystalle zu zerreiben und in einem Trichter einige Mal mit kaltem Wasser zu waschen. Wegen der gröfsern Löslichkeit der Verbindung aus arseniger Säure und Weinstein würde diese durch das Waschen entfernt werden.

Man kann nicht behaupten, dass ein geringer Arsenikgehalt den Brechweinstein zum medicinischen Gebrauche untauglich mache. Wäre dies, so hätte man sicherlich im Laufe der Zeit bestimmte Erfahrungen darüber gemacht; doch ist es immer nöthig, sich zu überzeugen, ob das Präparat rein sey oder nicht.

Nach Wittstein verfährt man dabei folgendermaafsen: ein Loth Brechweinstein wird zerrieben, getrocknet, mit einem gleichen Gewichte Salpeter gemischt und in einen glühenden Tiegel eingetragen. Nach einer Viertelstunde lässt man den Tiegel erkalten und kocht ihn mit Wasser aus. Die trübe Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure übersättigt und beinahe bis zur Trockne gebracht. Den Rückstand weicht man wieder in Wasser auf, filtrirt und leitet in das Filtrat nur so viel Schwefelwasserstoffgas, dass dasselbe nach einigem Schütteln der Flüssigkeit eben durch den Geruch erkennbar ist. Den dadurch etwa entstehenden orangefarbenen Niederschlag von Schwefelantimon filtrirt man ab und erhitzt das Filtrat, um alles Schwefelwasserstoffgas auszutreiben. Nach dem Erkalten wird schweflige Säure zugetröpfelt, bis die Flüssigkeit darnach riecht. Man erhitzt nun wieder, bis der Geruch verschwindet und leitet in die erkaltete Flüssigkeit zum zweiten Male Schwefelwasserstoffgas. Der etwa nach 24 Stunden entstehende gelbe Niederschlag von Schwefelwasserstoffgas wird gewaschen, in Aetzammoniak gelöst, indem man das im Trichter liegende Filter damit tränkt und die ammoniakalische Flüssigkeit auf einem Uhrglase verdunstet. Den gelben Rückstand mengt man mit dem Sechsfachen getrockneten neutralen oxalsauren Kalis und glüht das Gemenge in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre über der Spirituslampe. Es wird grau und giebt einen glänzenden Metallspiegel im obern Theile der Röhre. Zugleich verbreitet sich der eigenthümliche Knoblauchgeruch des Arsens.



Digitized by Google

Bei dieser Methode hat man zu beachten, dass sich beim Verpuffen des Gemenges von Brechweinstein und Salpeter zuweilen ein Arsengeruch verbreitet, dass folglich etwas davon verloren geht. Ferner kann das beim ersten Einleiten des Schwefelwasserstoffs niederfallende Schwefelantimon Schwefelarsenik enthalten. Es ist daher zweckmäfsig, diesen Niederschlag ebenfalls für sich der Reduction mit oxalsaurem Kali zu unterwerfen.

Eine viel kürzere Prüfung des Brechweinsteins auf Arsenik hat Wittstein angegeben. Man erhitzt denselben in einem eisernen Löffel, den man mit einem Blechstückchen bedeckt, über der Spirituslampe. Die Krystalle verknistern zunächst und zerfallen zu einem Pulver, wobei sich allmälig der Geruch verkohlender weinsaurer Salze verbreitet. Man nimmt nun den Deckel ab und erhitzt etwas stärker. Ist Arsen vorhanden, so tritt jetzt der Knoblauchgeruch desselben deutlich hervor, besonders wenn man die fortglimmende pyrophorische Masse anhaucht.

Auf diese Weise kann man zwar Arsenik entdecken, wo die andern Methoden im Stich lassen, indess darf nicht unerwähnt bleiben, dass Otto, als er Cylinder, aus Cölestin mit Kohlenpulver und Stärkekleister geformt, glühte, einen deutlichen Arsenikgeruch wahrnahm. In diesem Falle weifs man nicht, wo das Arsenik könnte hergekommen seyn. Dadurch wird die obige Probe etwas zweifelhaft.

Der Brechweinstein kann weinsauren Kalk enthalten. In diesem Falle giebt die Auflösung mit oxalsaurem Ammoniak einen Niederschlag. Einen Eisen- oder Kupfergehalt entdeckt man durch Blutlaugensalz. Ist der Brechweinstein aus basisch schwefelsaurem Antimonoxyd oder aus Algarothpulver dargestellt, so kann er Schwefelsäure und Chlor enthalten, die durch Chlorbaryum und salpetersaures Silber entdeckt werden. Ist er endlich nicht frei von Weinstein, so löst er sich nicht vollständig in 14—15 Theilen kaltem Wasser auf und die Auflösung giebt mit Schwefelwasserstoff sofort einen orangefarbenen Niederschlag von Schwefelantimon, was bei reinem Brechweinstein erst nach einiger Zeit stattfindet.

Man hat in Zweifel gezogen, ob das Antimonoxyd im Brechweinstein wirklich als Basis fungire. Schweizer fand, dass dasselbe durch Ammoniak, wenn auch erst nach einiger Zeit, doch fast ganz vollständig ausgeschieden werden könne, wodurch jene Zweifel beseitigt sind. Eine Auflösung von 6 Thln. Brechweinstein in 176 Thln. Wasser löst 2,75 Thle. Jod ohne Färbung und Niederschlag auf. Die Auflösung enthält Jodwasserstoff, unzersetzten Brechweinstein und weinsaures Antimonsäure-Kali. Nimmt man statt 176 Thle. Wasser 378 Thle., so können 4,12 Thle. Jod aufgelöst werden und das Antimonoxyd geht ganz und gar in Antimonsäure über. *Wp.*

## Brenzaconitsäure, syn. mit Itaconsäure, s. d.

## Brenzäpfelsäure, syn. mit Maleinsäure, s. d.

**Brenzcamphor** nannte Gmelin einen krystallisirbaren Körper, welchen er durch Zersetzung von Alkohol- und Aether-Dampf in glühenden Röhren darstellte. Nach Reichenbach ist est mit Naphtalin identisch. *Wp.*

Digitized by Google

Brenzcatechusäure (Brenzcatechin) s. den Art. Catechin.

Brenzchinasäure s. Chinasäure.

Brenzcitronensäure, syn. mit Itaconsäure, s. d. Art.

Brenzgallussäure; Pyrogallussäure. Eine schwache Säure, welche sich durch trockene Destillation aus Gallusgerbsäure und Gallussäure bildet.

Formel der Säure nach Berzelius und Pelouze: $C_6 H_3 O_3$.

Formel der Säure nach Stenhouse: $C_8 H_4 O_4$.

Scheele bemerkte zuerst, dass beim Erhitzen von Gallussäure sich eine weifse Säure sublimirte, die dann lange für reine Gallussäure gehalten ward, und man benutzte die Sublimation, um die auf nassem Wege dargestellte Gallussäure zu reinigen. L. Gmelin und Braconnot fanden aber später, dass die auf nassem Wege gewonnene möglichst reine Säure verschieden sey von der sublimirten, und Pelouze zeigte durch genaue Versuche, dass die Gallussäure ($C_7 H_3 O_3$) beim vorsichtigen Erhitzen gerade auf zerfalle in Brenzgallussäure ($C_6 H_3 O_3$) und Kohlensäure ($CO_2$), so wie dass auch reine Gallusgerbsäure ($3 C_{18} H_8 O_{12}$) beim vorsichtigen Erhitzen sich zerlege in Brenzgallussäure ($8 C_6 H_3 O_3$) und Kohlensäure ($6 CO_2$). Wie die Galläpfel-Gerbsäure verhält sich der Gerbstoff des Sumachs. Die Gerbsäure der Eichenrinde dagegen, der Aeckerdoppen (*Valoniae*, von *Quercus aegilops*), des afrikanischen Kinogummis, der Gerbstoff aus dem hellen kubischen Catechu, und der Extract aus der Dividivi genannten adstringirenden Substanz, welche in neuerer Zeit auch zum Gerben gebraucht ist, geben bei der Destillation keine oder kaum eine Spur von Pyrogallussäure. Demnach ist die Gerbsäure dieser Substanzen nicht identisch mit der Gerbsäure der Galläpfel und des Sumachs (Stenhouse).

Zur Darstellung der Brenzgallussäure erhitzt man bei 100° getrocknete Gallussäure vorsichtig in einer Retorte, am besten in einem Oel- oder Chlorzinkbad auf 210° bis 220°, dabei sublimirt sich die Säure in rein weifsen Krystallen, und setzt sich im Hals der Retorte an. — Vortheilhafter erhält man die Säure aus trockenem, wässerigem Galläpfelextract, indem man dieses in einem flachen eisernen, mit Papier überbundenen und mit einem Papierhut bedeckten Gefäfs, wie Mohr es zur Darstellung der Benzoesäure anwendet, 10—12 Stunden erhitzt; die Temperatur muss hiebei fortwährend sehr gleichmäfsig gehalten werden, weshalb man das eiserne Gefäfs in einem Sand- oder Metallbade erhitzt, dessen Temperatur genau auf 180° bis 185° erhalten wird. Man erhält so von 100 Thln. trockenem Extract etwa 5 Thle. ganz reiner und eben so viel wenig gefärbter Säure, die durch nochmalige Sublimation vollständig gereinigt wird.

Die sublimirte Brenzgallussäure bildet schneeweifse lange Blättchen oder platte Nadeln; sie ist bei 13° in $2^1/_2$ Theilen Wasser löslich; löst sich ferner, doch nicht ganz so leicht, in Alkohol oder Aether. Die Lösung schmeckt bitter, dem Salicin ähnlich, sie reagirt nicht sauer, wenn die Säure ganz rein ist. Bei Abschluss der Luft krystallisirt die Säure

Digitized by Google

unverändert aus den Lösungen. Die Brenzgallussäure schmilzt bei 115° und erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse; bei 210° wird sie gasförmig und sublimirt in weifsen zum Husten reizenden Dämpfen.

Verwandlungen der Brenzgallussäure. In trockenem Zustande verändert die Säure sich nicht bei Zutritt von Luft, in Lösung aber schnell, besonders in der Wärme; sie wird braun, und hinterlässt beim Verdampfen ein braunes Pulver.

Chlor färbt die krystallisirte Brenzgallussäure zuerst roth, dann schwarz; eine Lösung der Säure wird durch Chlor roth gefärbt, wobei sich zugleich Salzsäure bildet, beim Verdampfen der Lösung hinterbleibt eine rothe gummiartige Masse.

Jod ist ohne Wirkung auf Pyrogallussäure; Salpetersäure oxydirt sie leicht zu Oxalsäure unter Bildung von Kohlensäure. — Concentrirte Schwefelsäure scheint die Säure ohne Veränderung zu lösen, verdünnte Säure röthet die Krystalle zuerst, und schwärzt sie dann. — Eine Lösung von saurem chromsauren Kali färbt die Brenzgallussäure braun, ohne Bildung eines Niederschlages. Beim raschen Erhitzen auf 250° zerfällt die Brenzgallussäure in Wasser und Gallhuminsäure. (S. Bd. III. S. 258).

Verhalten zu Metalloxyden. Wird eine Lösung von Brenzgallussäure selbst mit sehr wenig Kali, Natron oder Ammoniak versetzt, so färbt sich die alkalisch reagirende Flüssigkeit schnell braun und schwarz; die Färbung tritt an der Oberfläche zuerst auf, und man sieht leicht, dass die Luft hier oxydirend wirkt, aber ungleich rascher, als auf die Lösung der reinen Säure. Beim Verdampfen der mit überschüssigem Kali oder Natron versetzten Lösung bleibt eine schwarze, gummige, Kohlensäure und Essigsäure enthaltende Masse zurück.

Wird eine Lösung von Brenzgallussäure zu Kalkmilch getröpfelt, so zeigt sich eine schöne rothe Färbung, die schnell dunkelbraun wird; diese Reaction ist selbst bei einer geringen Spur von Brenzgallussäure deutlich zu erkennen, und daher sehr geeignet, kleine Mengen dieser Säure nachzuweisen. Mit Aetzbaryt zusammengebracht, färbt sich die Lösung der Säure dunkelbraun und bald schwarz.

Bei Zusatz von gelöstem schwefelsaurem Eisenoxydul zu einer Lösung von Brenzgallussäure erhält man eine tief indigblaue Flüssigkeit, ohne dass sich ein Niederschlag bildet; enthält das Eisenoxydulsalz auch nur wenig Oxydsalz, so färbt sich die Flüssigkeit bald dunkelgrün. Wird zu einer Lösung von Brenzgallussäure eine sehr geringe Menge Eisenoxydsalz gesetzt, so entsteht eine schwarzblaue Färbung (wie bei Gallussäure) dadurch, dass das Metallsalz zu Oxydulsalz reducirt wird; die Lösung enthält dann Eisenoxydulsalz, freie Säure (Schwefelsäure oder Salzsäure), und eine braune Substanz, entstanden durch Oxydation der Brenzgallussäure; dieser Körper ist frei von Eisen, schmeckt zusammenziehend und fällt die Leimlösung reichlich wie Gerbsäure. Auch bei Zusatz von gröfserer Menge Eisenoxydsalz erfolgt diese Reduction und Bildung des braunen Körpers leicht beim Erwärmen ohne Bildung von Kohlensäure. Wird eine Lösung von Brenzgallussäure in der Kälte mit schwefelsaurem Eisenoxyd versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit gelblichroth; bei Eisenchlorid aber lebhaft roth; ein Niederschlag entsteht hiebei nicht.

Digitized by Google

Aus den Auflösungen von Quecksilber, Silber, Gold und Platin fällt sie die Metalle leicht und vollständig.

Die Brenzgallussäure färbt Haut und Haare dauerhaft braun, eine Lösung derselben kann deshalb angewendet werden, um graues Haar dauerhaft braun zu färben, nur muss man sich hüten, sie dabei auf die Haut zu bringen.

Brenzgallussaure Salze. Die Brenzgallussäure ist eine sehr schwache Säure, welche sich wohl mit einigen Basen vereinigt, jedoch ohne Abscheidung von Hydratwasser. Nach Stenhouse reagirt eine Lösung von Brenzgallussäure bei Zusatz auch der geringsten Menge von Kali oder Natron alkalisch und färbt sich, so dass demnach keine Verbindung der Säure mit Alkalien existirt. Nach Berzelius und Pelouze erhält man Verbindungen der Säure mit Kali, Natron oder Ammoniak, wenn man deren kohlensaure Salze zu einer concentrirten Lösung der Säure setzt und rasch im Vacuum verdampft. — Die Brenzgallussäure löst aber nicht die kohlensauren Erden. — Gelöste Brenzgallussäure fällt das weinsaure Antimonoxyd-Kali weifs (brenzgallussaures Antimonoxyd), essigsaures Kupferoxyd braun, der Niederschlag (Kupferoxydulsalz nach Berzelius) wird schnell schwarz und löst sich in Wasser; essigsaures Uranoxyd braun; salpetersaures Wismuthoxyd gelb, der Niederschlag bräunt sich bald; Zinnchlorür weifs (brenzgallussaures Zinnoxydul). In allen diesen Verbindungen ist 1 Aequivalent Brenzgallussäure $= C_6 H_3 O_3$.

Brenzgallussaures Bleioxyd: $PbO.C_6 H_3 O_3$. Man fällt essigsaures Bleioxyd mit einer Lösung von Brenzgallussäure, es bildet sich ein weifser voluminöser Niederschlag, der beim Kochen körnig wird; er wird dann schnell von der Flüssigkeit abgepresst, und im Vacuum getrocknet. Der Niederschlag ist weifs, im feuchten Zustande wird er an der Luft schnell braun. Erwärmtes kaustisches Ammoniak entzieht diesem Salz $^2/_3$ seines Gehalts an Oxyd, und hinterlässt ein basisches Salz, welches erst bei 120° vollständig trocken wird, und dann $3PbO.C_6 H_3 O_3$ ist (Berzelius; Pelouze).

Saures brenzgallussaures Bleioxyd: $3PbO.4C_6 H_3 O_3$ (oder $PbO.C_8 H_4 O_4$ nach Campbell und Stenhouse), bildet sich, wenn man eine Lösung der Säure zu überschüssigem essigsauren Bleioxyd in der Kälte setzt, der weifse flockige Niederschlag wird möglichst bei Abschluss der Luft abgewaschen, ausgepresst und getrocknet.

Brenzgallussaure Thonerde: $Al_2 O_3.3C_6 H_3 O_3$. Wenn man gelatinöses Thonerdehydrat in Brenzgallussäure löst, so erhält man durch Abdampfen im Vacuum ein krystallisirtes Salz. Es ist leicht in Wasser löslich, die Lösung schmeckt stark zusammenziehend, röthet Lackmus, trübt sich beim Erhitzen, wird beim Erkalten aber wieder klar, und fällt Leimlösung. *Fe.*

Brenzharnsäure, syn. mit Cyanursäure.

Brenzkomensäure s. Komensäure.

Brenzlithofellinsäure, syn. mit Pyrolithofellinsäure, s. Lithofellinsäure.

Digitized by Google

Brenzmeconsäure, identisch mit Brenzkomensäure. s. d.

Brenzmoringerbsäure. Das Zersetzungsproduct der Moringerbsäure, der Morinsäure oder der Rufomorinsäure durch trockene Destillation (s. die Moringerbsäure, Zersetzungsproducte).

*Fe.*

Brenzschleimsäure — Brenzliche Schleimsäure, Pyroschleimsäure; *Acide pyromucique* —. Diese Säure entsteht bei der trockenen Destillation von Schleimsäure, sie ward 1780 zuerst von Scheele beobachtet.

Formel des Hydrats = $HO . C_{10} H_3 O_5$.

Beim Erhitzen von Schleimsäure bildet sich neben brenzlichem Wasser und Oel diese Säure als ein weifses krystallinisches Sublimat. Früher ward das Sublimat für Benzoesäure gehalten, bis Houton-Labillardière bewies, dass es eine eigenthümliche Säure sey. Sie ist isomer mit der Brenzmekonsäure, aber wesentlich verschieden in ihren Eigenschaften. Um sie darzustellen, destillirt man eine der beiden Modificationen der Schleimsäure getrocknet in einer Retorte mit Vorlage; man löst das Destillat und Sublimat in etwa dem vierfachen Gewicht an Wasser, und lässt krystallisiren. Aus der Mutterlauge werden durch Verdampfen noch mehr Krystalle erhalten. Man krystallisirt die gelblichen Krystalle aus Wasser um, destillirt sie bei 130° bis 140° und krystallisirt das Sublimat endlich nochmals aus Wasser, wobei dann ganz weifse Krystalle erhalten werden. Von 100 Thln. Schleimsäure erhält man höchstens 10 Theile Brenzschleimsäure. 2 Aeq. Schleimsäure ($2 HO . C_6 H_4 O_7$) enthalten die Elemente von 1 Aeq. Brenzschleimsäure, 2 Aeq. Kohlensäure und 6 Aeq. Wasser. Dass die Zerlegung nicht so einfach ist, zeigen die auftretenden empyreumatischen Producte und die geringe Ausbeute.

Die Brenzschleimsäure ist krystallisirt weifs, farb- und geruchlos, sie schmeckt sehr sauer, löst sich in 28 Thln. Wasser bei 15°, in 4 Thln. siedendem Wasser; die Lösung röthet stark Lackmus. In Alkohol ist sie noch leichter löslich als in Wasser. Aus den Lösungen krystallisirt sie in langen Blättchen. Bei 130° schmilzt die Säure zu einem Oel, das beim Erkalten zu einer weifsen Krystallmasse erstarrt; über 135° verflüchtigt sie sich in weifsen, stechend riechenden Dämpfen.

Die Brenzschleimsäure kann wiederholt mit Salpetersäure abgedampft werden, ohne eine Veränderung zu erleiden, trocken mit doppelt chromsaurem Kali erhitzt, sublimirt sie unverändert; in den alkalischen Salzen wird sie durch Brom zersetzt, wobei sich ein rothes schweres Oel bildet, und einen durchdringenden Geruch entwickelt. Beim Erhitzen von Silberlösung mit Brenzschleimsäure erfolgt Reduction des Silbers unter Gasentwickelung.

*Fe.*

Brenzschleimsaure Salze. Die brenzschleimsauren Salze sind nicht genau untersucht, und zeigen keine besonders sie charakterisirenden Eigenschaften. Die freie Brenzschleimsäure löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung, färbt Eisenoxydsalze grün, fällt den Bleiessig, und verbindet sich mit Aethyloxyd (dadurch unterscheidet sie sich von der Brenzmekonsäure). Die brenzschleimsauren Salze geben beim Erhitzen mit saurem schwefelsauren Kali

Digitized by Google

ein weifses Sublimat von Brenzschleimsäure, ähnlich wie die benzoesauren und bernsteinsauren Salze.

Brenzschleimsaures Aethyloxyd: $C_4 H_5 O . C_{10} H_3 O_5$. Man destillirt 2 Thle. Brenzschleimsäure, 4 Thle. Weingeist (von 0,814 specif. Gewicht) und 1 Thl. Salzsäure unter jedesmaligem Cohobiren auf die Hälfte, 4 — 5 Mal zuletzt so lange, bis ein gefärbtes Destillat anfängt überzugehen, und mischt dasselbe mit Wasser, wobei sich der Aether als ein zu krystallinischen Blättchen erstarrendes Oel abscheidet.

Die Blättchen werden mit Wasser abgewaschen, zwischen Papier abgepresst und dann destillirt, wobei zuerst alle Feuchtigkeit fortgeht. — Der Brenzschleimäther bildet wasserhelle Blättchen, die von einer rhombischen Säule abzuleiten sind, er ist fettig anzufühlen, hat ein specif. Gewicht von 1,297, riecht dem Naphtalin ähnlich, schmeckt zuerst kühlend, dann stechend, bitter und gewürzartig, löst sich wenig in Wasser, in jedem Verhältniss in Weingeist oder Aether. Er schmilzt bei 34°, und siedet bei 208° bis 210°, das specif. Gewicht seines Dampfes = 4,8. Länger aufbewahrt, färbt sich der Brenzschleimäther, und hinterlässt dann bei der Destillation einen Rückstand. In Salzsäure oder Schwefelsäure löst er sich in der Kälte ohne Zersetzung, beim Erhitzen damit wird er zersetzt; Salpetersäure löst ihn in der Kälte unter Zersetzung. In einem Strom von trockenem Chlorgas wird das brenzschleimsaure Aethyloxyd flüssig, und bildet, wenn das überschüssige Chlor durch trokkene Luft ausgetrieben ist, einen wasserhellen Syrup von 1,5 specif. Gewicht, den Chlorbrenzschleimäther, d. i. Brenzschleimäther, in welchem 4 Aeq. Chlor ohne Ausscheidung von Wasserstoff eingetreten sind = $C_4 H_5 O . C_{10} H_3 Cl_4 O_5$. Dieser gechlorte Aether ist neutral, schmeckt stark bitter und hat einen starken angenehmen Geruch. Ueber die Constitution dieser gechlorten Verbindung ist nicht mit Sicherheit bekannt, ob sie der Aether einer Chlorbrenzschleimsäure $HO . C_{10} H_3 Cl_4 O_5$, oder ob sie als eine Verbindung von Aether mit Brenzstraubensäure ($C_6 H_3 O_5$) und Kohlenchlorid ($C_4 Cl_4$) anzusehen ist (Berzelius). Der Chlor-Brenzschleimäther wird beim Erhitzen für sich oder im Chlorgas unter Entwickelung von Salzsäure zersetzt; mit heifser concentriter Kalilauge versetzt, färbt er sich, und es entsteht ein weifser käsiger Niederschlag; wird trockenes Ammoniakgas in die weingeistige Lösung des gechlorten Brenzschleimäther geleitet, so bildet sich Salmiak, Cyanammonium, und Kohle scheidet sich ab.

Brenzschleimsaurer Baryt: $BaO . C_{10} H_3 O_5$. Kleine luftbeständige Krystalle, in Wasser schwer löslich; das Salz krystallisirt aus der siedend gesättigten wässerigen Lösung in feinen Nadeln; es ist nicht in Weingeist löslich.

Brenzschleimsaures Bleioxyd. Die freie Säure und ihre alkalischen Salze fällen das basisch-essigsaure Bleioxyd, der Niederschlag ist in Wasser löslich; wird die neutrale concentrirte Lösung abgedampft, so scheidet sich das Salz in gefärbten durchsichtigen öligen Tropfen ab, bis die ganze Masse, nach dem Verdunsten des Wassers, so geworden ist; diese Masse ist unzersetztes brenzschleimsaures Bleioxyd, welches beim Erkalten zuerst pechartig zähe, dann hart und weifs wird.

Digitized by Google

Brenzschleimsaures Silberoxyd: $AgO.C_{10}H_3O_5$. Wird Silberoxyd in wässeriger Brenzschleimsäure gelöst, so erhält man beim Verdampfen das Salz in weifsen Schuppen. Wenn die wässerige Lösung des Kalksalzes mit neutralem salpetersauren Silberoxyd versetzt wird, so scheidet sich in einigen Tagen dasselbe Salz ab. Durch Abpressen zwischen Papier wird es gereinigt. Durch Einwirkung der Luft bräunt es sich schnell; es ist in Wasser löslich, die wässerige Lösung wird beim Kochen zersetzt, unter Gasentwickelung und Abscheidung von Silber.

Die brenzschleimsauren Salze von Kali, Natron und Ammoniak sind krystallisirbar, leicht in Wasser löslich, die Salze von Kalk und Strontian sind dem Barytsalz ähnlich. Die brenzschleimsauren Alkalien fällen nicht die Salze von Magnesia, Thonerde, Manganoxydul, Kobaltoxydul, Zinkoxyd und Eisenoxydul, die Eisenoxydsalze aber werden citronengelb oder braunroth, das salpetersaure Nickeloxydul apfelgrün, und das salpetersaure Quecksilberoxydul weifs gefällt. *Fe.*

Brenztraubensäure; *Acidum pyruvicum.* Eine durch trokkene Destillation von Traubensäure oder Weinsäure entstehende ölige Säure.

Formel des Hydrats $= HO.C_6H_3O_5$.

Diese Säure ward 1834 von Berzelius aus Traubensäure dargestellt und als eigenthümlich erkannt und untersucht. Pelouze hatte sie schon früher aus Weinsäure erhalten, aber sie nicht genauer studirt, weil er sie für Essigsäure hielt; nach Berzelius ist diese Säure eigentlich nicht weiter untersucht.

Zur Darstellung der Säure destillirt man verwitterte Traubensäure oder Weinsäure in einer tubulirten Retorte mit tubulirter Vorlage im Sandbade. Zum Gelingen der Operation ist eine sehr genaue Regulirung der Temperatur wesentlich nothwendig, sie darf zu Anfang nicht über $+200^0$, und erst gegen Ende der Operation höchstens auf $+220^0$ steigen. Die Säure schmilzt beim Erhitzen, wird gelb, dann braun, zuletzt schwarz; es bildet sich Kohlensäure in grofser Menge, in Folge dessen die geschmolzene Masse sich stark aufbläht, so dass man sie, um ihr Uebersteigen zu verhüten, durch den Tubulus der Retorte mit einem starken Draht von Platin oder Kupfer von Zeit zu Zeit umrühren muss, wodurch sie dann wieder zusammenfällt, ohne welche Vorsicht die Retorte am Boden immer leer seyn würde. In die Vorlage geht nun zuerst eine farblose Flüssigkeit über, welche deutlich den Geruch von Essigsäure zeigt, später wird das Destillat gelb, aber nicht braun, wenn die Temperatur $220^0$ nicht übersteigt. Zuletzt wird der Rückstand in der Retorte flüssig, die Gasentwickelung hört auf, und es geht bei $220^0$ nichts mehr über.

Das gelbe Destillat enthält neben Brenztraubensäure auch Brenzweinsäure, Essigsäure, mehrere extractartige und harzartige Körper und Aceton oder eine ähnliche Verbindung. — Um die Brenztraubensäure zu trennen, wird die ganze Masse im Wasserbade aus einer Retorte mit lose angelegter Vorlage destillirt, wobei ein brauner Syrup zurückbleibt, der neben fremden Stoffe Brenzweinsäure enthält. Das Destillat ist nicht farblos, und lässt sich durch wiederholte Rectification, selbst im luftleeren Raum nicht farblos erhalten, es bleibt jedes Mal, sogar beim Abdampfen, ein brauner Syrup, der durch theilweise Zersetzung der Brenztraubensäure zu entstehen scheint.

Digitized by Google

Das Destillat von Brenztraubensäure, Essigsäure und Wasser kann im Vacuum verdampft werden, wobei die erste Säure zurückbleibt, oder man sättigt die unreine Säure in der Kälte mit frisch gefälltem, noch feuchtem kohlensaurem Bleioxyd; nach kurzer Zeit fängt dann brenztraubensaures Bleioxyd in feinen Körnern an sich abzusetzen, besonders wenn man es 24 Stunden in der Kälte stehen lässt; die Krystalle werden mit wenig kaltem Wasser abgewaschen, dann mit etwas Wasser vermischt, und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, worauf man die farblose saure Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdampft. Bei allen diesen Operationen muss man Wärme sorgfältig vermeiden, weil dadurch die Säure sogleich verändert und gefärbt wird.

2 Aeq. verwitterte Traubensäure (empirische Formel: $C_8 H_6 O_{12}$) oder 1 Aeq. Weinsäure (empirische Formel ebenfalls $C_8 H_6 O_{12}$) enthalten die Elemente von 1 Aeq. Brenztraubensäure, 2 Aeq. Kohlensäure und 2 Aeq. Wasser. Dass sich aufser diesen Producten noch andere bilden, erklärt sich aus der leichten Zerlegbarkeit der Brenztraubensäure, die sich kochend nicht überdestilliren lässt, ohne gröfsentheils zersetzt zu werden.

Die möglichst concentrirte Brenztraubensäure bildet einen dicken, farblosen oder schwach gefärbten Syrup; die Säure ist in der Kälte geruchlos, in der Wärme riecht sie stechend sauer, der Salzsäure ähnlich; sie schmeckt sehr sauer mit einem bittern Nachgeschmack, und ist in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Für sich längere Zeit aufbewahrt, erleidet die Brenztraubensäure, selbst in geschlossenen Gefäfsen, eine Zersetzung; Schwefelsäure zersetzt und schwärzt sie in der Wärme sogleich, Salpetersäure oxydirt sie zu Oxalsäure. Aus Goldchlorid und dessen Verbindungen reducirt sie erst in der Hitze, aber dann vollständig das Gold, welches sich mit Metallglanz abscheidet; die Platinchloride werden selbst in der Hitze nicht reducirt. — Schon beim Erwärmen im Wasserbade findet eine Zersetzung der Brenztraubensäure statt; wird sie bis zum Kochen erhitzt, so bleibt der gröfste Theil als eine schwarze, pechähnliche Masse in der Retorte zurück; dies ist dieselbe Masse, welche auch bei der Darstellung der Säure aus Weinsäure oder Traubensäure in der Retorte zurückbleibt. Diese schwarze Masse ist wenig löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol. Wird sie mit kleinen Portionen von kohlensaurem Natron ausgewaschen, so lösen sich verschiedene huminartige Säuren, zuerst hellere, dann stärker gefärbte. Der gröfste Theil der Masse bleibt beim Behandeln mit kohlensaurem Alkali zurück, ist aber in kaustischem Kali mit schwarzbrauner Färbung löslich, und wird durch Säuren aus dieser Lösung als eine schwarze Gallerte abgeschieden, die sich nicht in salzhaltigem, aber in reinem Wasser löst; wird die Gallerte getrocknet, so ist sie auch in reinem Wasser unlöslich, und kann dann ausgewaschen werden. Dieser Körper verhält sich nach dem Ausscheiden wie eine Säure, röthet Lackmus und treibt Kohlensäure und selbst Essigsäure aus ihren Verbindungen. Das schwarze extractähnliche Kalisalz ist in Wasser löslich; es wird durch Chlorcalcium gefällt, der Niederschlag ist aber in reinem Wasser löslich; durch Zusatz von Kalkwasser entsteht ein basisches, in Wasser unlösliches Salz, aus dem durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure die Säure rein erhalten wird; diese Meninsäure (Berzelius) ist schwarz, im feuchten Zustande etwas löslich in Wasser, sie bildet schwarze, oder schwarzbraune unkrystallinische Salze; die Salze der Erden und der

Digitized by

Metalloxyde sind in reinem Wasser löslich, in salzhaltigem unlöslich; im Silbersalz bestand die Säure aus $C_{48}\ H_{19}\ O_{14}$. *Fe.*

Brenztraubensaure Salze. Die Brenztraubensäure sättigt die Basen vollständig, und treibt Kohlensäure und selbst Essigsäure aus ihren Verbindungen aus. Werden die brenzweinsauren Salze mittelst einer nicht zu concentrirten Säure bei möglichst niederer Temperatur unter Vermeidung jeder Erwärmung dargestellt, so krystallisiren sie meistens beim Verdampfen; wird die concentrirte Säure mit Basen gesättigt, so wird ein Theil der Säure zersetzt und gelb gefärbt. Ein krystallisirtes Salz, in der Wärme in ein wenig Wasser gelöst, krystallisirt beim Erkalten gröfstentheils unverändert; wird dagegen das krystallisirte Salz in verdünnter Lösung gekocht, und die Lösung in der Wärme verdunstet, so enthält man das Salz nun als eine durchsichtige gummiartige amorphe Masse Diese amorphen Salze lassen sich nicht wieder in krystallinische verwandeln. — Die trockenen brenztraubensauren Salze werden bei 120°, viele selbst schon bei 100° citronengelb, bei stärkerer Wärme orangegelb. Mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, werden die trockenen Salze zerlegt, ohne dass das Gemenge sich dabei merkbar erwärmt; beim Erhitzen der Salze mit Schwefelsäure destillirt etwas Brenztraubensäure und Essigsäure über, und es bleibt eine schwarze Masse zurück, ähnlich wie bei der Destillation der Traubensäure.

Viele brenztraubensaure Salze sind in Wasser löslich, die darin unlöslichen lösen sich alle in kaustischen und kohlensauren Alkalien; nur wenige dieser Salze lösen sich in Alkohol, besonders schwierig in wasserfreiem; Aether löst sie nicht. Die meisten Basen bilden auch saure Salze, diese sind meist durchscheinend gummiähnlich, und reagiren sauer, viele werden von Wasser, andere von Alkohol zersetzt, indem Säure gelöst wird und neutrale Salze zurückbleiben.

Wird in die Lösung eines brenztraubensauren Salzes Eisenvitriol in Lösung oder in fester Form gebracht, so entsteht eine rothe Färbung. Bringt man in eine nicht zu verdünnte Lösung festes Kupfervitriol, so entsteht in einigen Stunden ein fast weifser Niederschlag.

Brenztraubensaures Ammoniak. Dieses Salz existirt nur in Lösung; beim freiwilligen Verdampfen bleibt eine gelbe zerfliefsliche Masse, die sehr bitter schmeckt, und in wasserfreiem Alkohol fast ganz unlöslich ist.

Brenztraubensaurer Baryt: $BaO.C_6H_3O_5 + HO$. Durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung von hoklensaurem Baryt in verdünnter Säure erhält man glänzende luftbeständige schuppige Krystalle, welche bei 100° 1 Aeq. Wasser verlieren. Wird die verdünnte Lösung dieses Salzes erwärmt, so erhält man beim Verdunsten eine amorphe Masse, die selbst in siedendem Wasser schwer löslich ist; sie enthält 2 Aeq. Wasser, welche bei 100° fortgehen. Die Lösung dieses Salzes wird durch kohlensaure Alkalien gefällt.

Brenztraubensaure Beryllerde. Wird überschüssiges Beryllerdehydrat mit einer Lösung der Säure behandelt, so bleibt ein basisches Salz zurück, und die Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein neutrales Salz als eine durchsichtige Masse.

Brenztraubensaures Bleioxyd: $PbO.C_6H_3O_5+HO$. Man löst feuchtes kohlensaures Bleioxyd in verdünnter Brenztraubensäure, oder setzt eine Lösung der Säure zu gelöstem essigsauren Bleioxyd; nach einigen Stunden scheidet sich das Bleisalz als ein körniges, unkrystallinisches Pulver ab. Es ist wenig löslich in Wasser, beim Verdunsten scheidet es sich wieder, aber immer unkrystallinisch, ab. Bei 100° wird das Salz gelb, sein Krystallwasser verliert es jedoch erst bei 110° — 120°, wobei es dann eine brandgelbe Farbe annimmt.

Wird das neutrale Bleisalz mit verdünntem Ammoniak behandelt, so wird die Säure entzogen, und es bleibt ein weifses basisches Salz zurück, dessen Zusammensetzung $= 3\,PbO.C_6H_3O_5.HO$ ist.

Die Mutterlauge, aus der sich beim Sättigen von Säure mit kohlensaurem Bleioxyd das neutrale Salz abgeschieden hat, hinterlässt beim freiwilligen Verdampfen ein saures gummiähnliches Salz, welches durch Wasser in neutrales Salz und freie Säure zerfällt.

Brenztraubensaures Eisenoxyd. Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich in der freien Säure; die Lösung hinterlässt beim Verdampfen eine rothe Salzmasse, die in Wasser oder Weingeist löslich ist. Die Lösung wird von ätzenden und kohlensauren Alkalien und von Ammoniak nicht gefällt. Wird eine Lösung des Oxydulsalzes der Luft ausgesetzt, so fällt ein basisches Eisenoxydulsalz vom Ansehen des Eisenoxydhydrats nieder, welches sich in Ammoniak mit dunkelrother Farbe löst.

Brenztraubensaures Eisenoxydul. Wird in eine kalte, fast gesättigte Lösung des Natronsalzes ein Eisenvitriolkrystall gelegt, und die Flüssigkeit durch Uebergiefsen mit Oel gegen Zutritt der Luft geschützt, so färbt sich die Flüssigkeit schnell dunkelroth, und nach 24 Stunden hat sich das Oxydulsalz in hellrothen Krystallkörnern abgesetzt. Das Salz, über Schwefelsäure getrocknet, verändert sich an der Luft nicht; es löst sich nur wenig mit schwach gelblicher Farbe in Wasser, die Lösung wird durch Ammoniak grau gefällt.

Wird Eisen in verdünnter warmer Säure bei Abschluss der Luft gelöst, so bildet sich eine dunkelrothe, beinahe schwarze Flüssigkeit, die beim Abdampfen eine fast schwarze amorphe Masse zurücklässt, welche in Wasser und Alkohol sich löst, deren Lösung sich aber schnell an der Luft oxydirt.

Brenztraubensaures Kali. Die mit Kali gesättigte Säure giebt beim Verdunsten über Schwefelsäure kleine Krystalle, die an der Luft sehr rasch zerfliefsen. Die verdünnte Lösung erwärmt und eingedampft, giebt ein amorphes zerfliefsliches Salz.

Brenztraubensaurer Kalk. Ein krystallisirtes Kalksalz wird wie das Barytsalz erhalten; seine Lösung liefert, wenn sie nur mit der Hand erwärmt wurde, beim freiwilligen Verdunsten eine amorphe Masse.

Brenztraubensaures Kobaltoxydul. Wenn die kalte wässerige Lösung der Säure mit kohlensaurem Kobaltoxydul gesättigt wird, so scheidet sich ein rothes krystallinisches Salz ab, welches in kaltem Wasser kaum löslich ist, beim Erwärmen mit Wasser sich löst, und dann beim Abdampfen ein gummiähnliches Salz hinterlässt.

Brenztraubensaures Kupferoxyd: $CuO.C_6H_3O_5+HO$. Dieses krystallinische Salz bildet sich wie das vorige, oder wenn man in

eine Lösung von brenztraubensaurem Natron einen gröfsern Krystall von Kupfervitriol legt; im erstern Falle erhält man es als seladongrünes Pulver, im letzern als einen feinen weifsen Niederschlag, der mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet weifs ist; beim Trocknen über Schwefelsäure geht alles hygroskopische Wasser fort, das Salz wird hellblau und enthält dann noch 1 Aeq. Wasser. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, durch Kochen mit Wasser wird es in ein leicht lösliches grünes gummiartiges Salz verwandelt. Das Kupfersalz löst sich auch in Kalilauge mit dunkelblauer Farbe, beim Kochen scheidet sich schwarzes Oxyd ab.

Brenztraubensaures Lithion. Ein in Körnern krystallisirendes ziemlich schwer lösliches Salz, welches aus heifser concentrirter Lösung unverändert krystallisirt; beim Erhitzen der verdünnten Lösung dagegen in ein farbloses hartes Gummi verwandelt wird, das leicht in Wasser löslich ist.

Brenztraubensaure Magnesia. Dieses Salz wird fast nur als gummiartige Masse erhalten.

Brenztraubensaures Manganoxydul. Durch freiwilliges Verdampfen seiner Lösung erhält man dieses Salz in feinen milchweifsen Schuppen, die sich langsam in kaltem Wasser, leichter in heifsem lösen; die warme Lösung giebt beim Abdampfen in der Wärme ein gummiartiges in Wasser leicht lösliches Salz.

Brenztraubensaures Natron: $NaO.C_6H_3O_5$ Das Salz krystallisirt in der Kälte in prismatischen oder tafelförmigen wasserfreien Krystallen. Das Pulver der Krystalle fühlt sich ähnlich wie Talk an; bei 100° wird es nicht verändert. Aus einer gesättigten kochenden Lösung scheidet es sich gröfstentheils wieder in Krystallen ab; auch in Weingeist ist es etwas löslich. Wird die verdünnte wässerige Lösung gekocht und verdampft, so bleibt ein gelbliches Gummi, in dem einige Krystallkörner sich zeigen. Ein saures Natronsalz wird erhalten, wenn man die Lösung des neutralen Salzes mit concentrirter Säure zusammenbringt, und die freie Säure durch Weingeist entzieht; das saure Salz bleibt dann als ein weifses aufgequollenes Pulver zurück.

Brenztraubensaures Nickeloxydul. Es ist ein apfelgrünes Salz, je nach seiner Darstellung krystallinisch oder amorph, den entsprechenden Kobaltoxydulsalzen gleich.

Brenztraubensaures Quecksilberoxyd. Aus einer Lösung von Quecksilberoxyd in Brenztraubensäure scheidet sich eine weifse Kruste von neutralem Salz ab. Die Mutterlauge hinterlässt beim Verdunsten ein glasähnliches saures Salz, welches durch Wasser gelöst wird, indem ein basisches weifses Salz zurück bleibt, das in Wasser unlöslich ist. — Auch das neutrale Salz giebt beim Behandeln mit Wasser ein weifses basisches Salz.

Brenztraubensaures Quecksilberoxydul. Eine Lösung von brenztraubensaurem Natron wird durch salpetersaures Quecksilberoxydul weifs gefällt; der Niederschlag wird beim Kochen mit Wasser zum Theil gelöst, zugleich färbt sich aber der unlösliche Rückstand grau.

Brenztraubensaures Silberoyd: $AgO.C_6H_3O_5$. Man sättigt die kalt verdünnte Säure mit frisch gefälltem Silberoxyd, oder ver-

setzt eine Lösung des Natronsalzes mit Silberlösung; die auf die eine oder andere Weise erhaltenen Krystalle werden in wenig kochendem Wasser gelöst; aus der Lösung krystallisirt im Dunkeln das Silbersalz in weifsen glänzenden Schuppen, ähnlich der Borsäure. Im Sonnenlicht wird das Salz braun; es löst sich kaum in kaltem Wasser, die warme Lösung setzt beim Abdampfen ein braunes Pulver ab, aus der erkalteten Lösung scheidet sich reines Silbersalz aus. Wird die Lösung längere Zeit erhitzt, so färbt sie sich gelblich, indem eine Zersetzung anfängt; erhitzt man die gelbliche Lösung bis zum Sieden, so entweicht Kohlensäure unter Aufbrausen und es scheidet sich Kohlenstoffsilber ($AgC_2$) ab.

Wird amorphes Natronsalz mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, so schlägt sich amorphes Silbersalz in weifsen Flocken nieder; dieses Salz scheidet sich auch aus der heifsen wässerigen Lösung amorph ab. Die Lösung wird beim Erhitzen leichter zersetzt, als die des krystallisirten Salzes.

Brenztraubensaurer Strontian: $SrO.C_6H_3O_5+2HO$. Man erhält das Salz wie das Barytsalz in feinen flimmernden Schuppen, sie lösen sich schwierig in Wasser, und krystallisiren aus der kochenden Lösung gröfstentheils unverändert.

Brenztraubensaure Thonerde. Wird überschüssiges Thonerdeydrat mit der Säure zusammengebracht, so bleibt ein aufgequollenes basisches Salz zurück, und die Lösung trocknet zu einem weich bleibenden Syrup ein.

Brenztraubensaure Thorerde, Uranoxyd und Zirkonerde sind lösliche Salze, das Uranoxydsalz ist gelb.

Brenztraubensaures Wismuthoxyd. Reines Wismuthoxyd löst sich langsam in Brenztraubensäure, die Lösung giebt beim Eintrocknen einen zähen Syrup, der sich in Wasser ohne Zersetzung löst.

Brenztraubensaure Yttererde. Werden concentrirte Lösungen von brenztraubensaurem Natron und Chloryttrium gemengt, so bildet sich in einigen Stunden eine Rinde von weifsen Körnern, die sich langsam in Wasser lösen. Eine Lösung von Yttererdehydrat und Brenztraubensäure trocknet an der Luft zu einer harten gummiähnlichen, süfs schmeckenden Masse ein, welche sich unter Zurücklassung von weifsen Flocken in Wasser löst.

Brenztraubensaures Zinkoxyd: $ZnO.C_6H_3O_5+3HO$. Wird mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnte Säure mit kohlensaurem Zink gesättigt, so scheidet sich das neutrale Salz als schneeweifses körniges Pulver ab. Dieses Pulver verändert sich bei 100° nicht, bei höherer Temperatur wird es gelb und verliert 3 Aeq. Wasser. — Es ist in Wasser sehr wenig löslich. Die Mutterlauge von der Darstellung des neutralen Salzes hinterlässt beim Abdampfen ein saures amorphes Salz. Wird Zink in der Wärme in verdünnter Säure gelöst, und die Lösung im Wasserbade abgedampft, so erhält man ein durchsichtiges gelbes, in Wasser leicht lösliches Zinksalz. *Fe.*

## Brenzvogelbeersäure, syn. m. Maleinsäure.

## Brenzweinsäure — Krystallinische Brenzwein-

säure, Pyrotartarsäure —. Ein Product der trockenen Destillation der Weinsäure oder Traubensäure.

Formel des Hydrats: $HO.C_5H_3O_3$.

V. Rose hat 1807 zuerst gezeigt, dass bei der Destillation von Weinstein eine eigenthümliche Säure sich bilde; diese Säure ist später wiederholt untersucht von Göbel, Gruner, und besonders von Pelouze, der die Zusammensetzung der Säure zuerst ermittelte. Arppe[1]) hat in neuester Zeit diese bestätigt, und über die Zusammensetzung der Salze sehr ausführliche Untersuchungen gegeben. — Diese Säure wird auch durch längeres Kochen von Fettsäure (*Acidum sebacicum* = $HO.C_{10}H_8O_3$) mit Salpetersäure erhalten, wenn man die saure Lösung mit Wasser mischt, und die wässerige Flüssigkeit unter erneutem Zusatz von Wasser abdampft, bis alle Salpetersäure entwichen ist, worauf der weifse Rückstand wieder aus kochendem Wasser krystallisirt wird (Schlieper[2]).

Um Brenzweinsäure in gröfserer Menge darzustellen, wendet man gewöhnlich Weinstein an. Man füllt eine gläserne Retorte zu $^2/_3$ damit, und destillirt, mit tubulirter Vorlage, im Sandbade bei sehr langsamer Erwärmung. Während weifse Dämpfe, die vorzüglich Kohlenwasserstoffverbindungen enthalten, fortgehen, sammelt sich in der Vorlage eine wässerige braune saure Flüssigkeit und ein braunschwarzes Oel. Man destillirt, so lange diese flüchtigen Producte sich noch bilden. Das Destillat wird darauf filtrirt; das gelbliche Filtrat giebt beim Abdampfen unreine Brenzweinsäure, welche, wie unten angegeben, gereinigt wird.

Die freie Weinsäure, für sich destillirt, giebt hauptsächlich Brenztraubensäure und nur eine unbedeutende Menge von Brenzweinsäure. Wird die pulverisirte Weinsäure zuerst mit einem gleichen Gewicht pulverisirtem Bimsstein gemengt, und dann das Gemenge in einer hinlänglich geräumigen Retorte über freiem Kohlenfeuer destillirt, so geht die Destillation sehr leicht von Statten; Kohlensäure und Wasserdampf gehen fort, und in der Vorlage sammelt sich eine braune Flüssigkeit, aus Brenzweinsäure und Essigsäure hauptsächlich bestehend, und ein braunes Oel. Man zersetzt das Destillat mit Wasser, filtrirt es durch ein nasses Filtrum, und dampft die saure Lösung auf dem Wasserbad bis zum Krystallhäutchen ein. Beim Erkalten bilden sich reichliche Krystalle, die noch stark gefärbt sind und empyreumatisch riechen. Man presst sie zwischen Fliefspapier, bringt sie dann auf frisches Papier unter eine Glasglocke, unter der ein kleines Gefäfs mit Alkohol sich befindet; der verdampfende Alkohol löst das brenzliche Oel und wenig Säure auf, welche Lösung sich in das Papier einzieht, so dass die zurückbleibenden Krystalle fast vollkommen weifs sind. Um die Säure vollends zu entfärben, löst man sie in wenig Wasser, versetzt die Lösung mit Salpetersäure, und erhitzt sie damit; worauf beim Erkalten sich vollkommen weifse Krystalle abscheiden, die durch vorsichtiges Schmelzen von aller Salpetersäure befreit werden. Doch nur schon zum Theil gereinigte Krystalle dürfen mit Salpetersäure behandelt werden, unreine Brenzweinsäure wird durch Salpetersäure zersetzt. Die Destillation von 2 Pfund Weinsäure dauert

---

[1]) In einer Dissertation: De acido pyrotartarico. Helsingforsiae 1847. Ein Auszug daraus Annal. der Chemie u. Pharm. LXVI, S. 73. und Pharmaceut. Centralb. für 1848. S. 865.

[2]) Annal. der Chem. und Pharm. LXX. S. 121. u. daraus Pharmac. Centralbl. für 1849. S. 459.

etwa 12 Stunden, und liefert gegen 7 Procent reiner Brenzweinsäure (Arppe).

1 Aeq. Weinsäurehydrat (empirische Formel $C_8 H_6 O_{12}$) enthält die Elemente von 1 Aeq. Brenzweinsäurehydrat ($HO.C_5 H_3 O_3$), 3 Aeq. Kohlensäure und 2 Aequivalent Wasser. Von der Brenztraubensäure ($HO.C_6 H_3 O_5$) unterscheidet sie sich dadurch, dass sie 1 Aeq. Kohlensäure weniger enthält.

Die Brenzweinsäure krystallisirt sehr leicht, die Krystalle sind farblose klinorhombische Säulen mit abgestumpften Endkanten. Die Säure schmeckt angenehm rein sauer, ähnlich der Wein- und Citronensäure, sie ist geruchlos, löst sich bei $+20^0$ in $1^1/_2$ Thln. Wasser; auch Alkohol und Aether lösen sie in grofser Menge auf.

Die reine Brenzweinsäure schmilzt bei $100^0$; auf 180—$190^0$ erhitzt siedet sie, und destillirt (nach Pelouze) unverändert über, Arppe fand aber, dass der Siedepunkt nicht constant bleibt, sondern allmälig auf $220^0$ steigt, wobei sich wasserfreie Brenzweinsäure (s. diese unten) bildet. Die nicht zu lange erhitzte Säure erstarrt beim Erkalten zu einer farblosen krystallinischen Masse. Wird die Säure rasch über ihren Siedepunkt erhitzt, so bilden sich brenzliche Producte und es bleibt etwas Kohle zurück. An der Luft auf Platinblech erhitzt, bilden sich weifse erstickende Dämpfe, welche sich an kalten Körpern zu feinen glänzenden Nadeln verdichten.

Salzsäure, gewöhnliche Salpetersäure und Essigsäure lösen die Brenzweinsäure ohne Veränderung, Chlor wirkt auf die wässerige Lösung der Säure kaum ein; auch Schwefelsäure zersetzt sie in der Kälte nicht, beim Erhitzen damit wird sie geschwärzt; mit Schwefelsäure und Alkohol erwärmt, bildet sich Aether.

Brenzweinsäure, wasserfreie. Von Arppe zuerst dargestellt. Formel: $C_5 H_3 O_3$. Beim Erhitzen der trockenen krystallisirten Brenzweinsäure geht, ähnlich wie bei der Weinsäure, das basische Wasser fort, und bei höherer Temperatur destillirt ein Gemenge von wasserhaltiger und wasserfreier Brenzweinsäure über, das beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt. Wird Brenzweinsäure mit geschmolzener Phosphorsäure gemengt, und etwa zwei Drittel davon bei ungefähr $190^0$ abdestillirt, so erhält man wasserfreie Brenzweinsäure als ein öliges Destillat.

Dieser Körper ist ein farbloses Oel, welches bei $10^0$ noch flüssig bleibt; bei gewöhnlicher Temperatur ist es geruchlos, bei $+40^0$ zeigt es den Geruch nach Essigsäure, bei $+230^0$ siedet es und verdampft fast vollständig ohne Zersetzung; an der Luft verdampft, bildet es weifse zum Husten reizende Dämpfe. Das Oel hat einen anfangs süfslichen, später scharfen und sauren Geschmack. Es löst sich leicht in Alkohol, wird daraus durch Wasser in öligen Tropfen gefällt, die sich dann bald in krystallisirte Brenzweinsäure verwandeln. In Berührung mit Alkalien erfolgt diese Aufnahme von basischem Wasser noch schneller, als bei reinem Wasser. *Fe.*

Brenzweinsaure Salze. Die Brenzweinsäure ist eine starke Säure, die sich mit den Basen zu neutralen und basischen Salzen verbindet; die Salze sind meistens krystallisirbar, werden gröfsten Theils selbst bei $200^0$ noch nicht zersetzt. Die wasserhaltenden Salze geben das Wasser zum Theil bei $100^0$, manche erst bei $200^0$ ab, andere behalten auch bei

dieser Temperatur noch Wasser zurück. Die sauren und neutralen Salze sind gröfstentheils in Wasser löslich; Alkohol löst nur wenige.

Brenzweinsaures Aethyloxyd: $C_4 H_5 O . C_5 H_3 O_3$. Der Aether bildet sich bei wiederholter Destillation von 1 Thl. Salzsäure, 2 Thln. Brenzweinsäure und 4 Thln. Alkohol; oder leichter durch Sättigung einer Lösung von Brenzweinsäure in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas; die Lösung wird dann auf dem Wasserbade etwas abgedampft, mit Wasser unter Zusatz von kohlensaurem Natron abgewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Der Brenzweinäther ist eine farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch und bitterm Geschmack, er hat ein specif. Gew. von 1,016 bis 18°,5, siedet bei 218°, wird dabei aber schon zum Theil zersetzt, löst sich leicht in Alkohol und Aether, aber kaum in Wasser; längere Zeit in Berührung damit, zersetzt er sich zum Theil in Alkohol und freie Säure (Malaguti; Arppe).

Neutrales brenzweinsaures Ammoniak. Dieses Salz ist bis jetzt nicht im festen Zustande erhalten, da beim Abdampfen einer neutralen Lösung mit dem Wasser Ammoniak entweicht, so dass saures Salz zurückbleibt.

Zweifach-brenzweinsaures Ammoniak: $NH_4 O . C_5 H_3 O_3 + HO . C_5 H_3 O_3$. Aus der mit der nöthigen Menge Säure versetzten Lösung krystallisirt das saure Ammoniaksalz in grofsen durchsichtigen Krystallen, deren Grundform das klinorhombische Octaëder ist. Das Salz ist leicht in Wasser löslich, in Alkohol löst es sich bei der Siedhitze in geringer Menge auf, beim Erkalten scheidet sich das gelöste Salz krystallisirend ab. Bei 100° erleidet das trockene Salz keine Veränderung, bei 140° wird es schon zersetzt.

Brenzweinsaures Antimonoxyd. Antimonoxyd löst sich nicht in Brenzweinsäure (Arppe), nach Gruner gibt es jedoch ein brenzweinsaures Antimonoxyd, welches in undeutlichen, gelben Krystallen anschiefst.

Neutraler brenzweinsaurer Baryt: $BaO . C_5 H_3 O_3 + 2HO$. Er scheidet sich beim Sättigen der Säure mit reinem oder kohlensaurem Baryt, und Abdampfen der Lösung in kleinen schwach glänzenden schiefen rhomboidischen Prismen ab; auch fällt er als ein krystallinisches Pulver nieder, wenn die Lösung von Chlorbaryum mit einem brenzweinsauren Salze vermischt, und dann Alkohol und etwas Ammoniak zugesetzt wird.

Das krystallisirte Salz verliert bei 100° die Hälfte, bei 160° den übrigen Theil seines Wassers; es löst sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol.

Zweifach-brenzweinsaurer Baryt: $BaO . C_5 H_3 O_3 + HO . C_5 H_3 O_3 + 2 HO$. Wenn die Lösung des neutralen Salzes mit so viel Säure, als sie schon enthält, versetzt und dann unter der Luftpumpe oder bei geringer Wärme abgedampft wird, so scheidet sich das doppelt saure Salz in kugeligen, strahlig krystallinischen glänzenden Massen ab. Es verliert bei 90° 1 Aeq. Wasser, das zweite Aeq. geht erst bei 150° fort, bei welcher Temperatur auch schon Säuredämpfe auftreten. Das Salz ist sehr leicht in Wasser löslich, Alkohol entzieht ihm das zweite Aeq. Säure, und lässt neutrales Salz zurück.

Fünf-drittel saurer brenzweinsaurer Baryt: $3(BaO.C_5H_3O_3)+2(HO.C_5H_3O_3)+3HO$. Beim Umkrystallisiren von saurem Barytsalz scheidet sich zuweilen ein wenig saures Salz, entweder in kleinen 4- und 6seitigen Prismen ab, oder in krystallinischen Büscheln, die aber nach einigen Tagen in der Flüssigkeit auch prismatisch werden. Das Salz ist in Wasser löslich, Alkohol löst freie Säure daraus und lässt neutrales Salz zurück.

Vierfach saure brenzweinsaure Beryllerde: $Be_2O_3.3C_5H_3O_3+9(HO.C_5H_3O_3)$. Beryllerdehydrat in der Säure gelöst, hinterlässt beim Verdampfen unter der Luftpumpe eine saure gummiartige Masse, die nach und nach krystallinisch wird. Das saure Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, die Lösung wird durch Kochen nicht getrübt; es schmilzt bei 100°, und verliert bei dieser Temperatur schon etwas Säure; bis 180° erhitzt, bleibt neutrale brenzweinsaure Beryllerde: $Be_2O_3+3C_5H_3O_3$, zurück.

Neutrales wasserfreies brenzweinsaures Bleioxyd: $PbO.C_5H_3O_3$. Beim Kochen von Brenzweinsäure mit Bleioxyd bildet sich grösstentheils ein unlösliches basisches Salz, während aus der Lösung nach dem Eindampfen wasserfreies neutrales Salz krystallisirt.

Neutrales wasserhaltendes brenzweinsaures Bleioxyd: $PbO.C_5H_3O_3+2HO$. Dieses Salz fällt amorph nieder durch Fällen von brenzweinsaurem Natron mit salpetersaurem Bleioxyd; in einem Ueberschuss des Bleisalzes löst sich der Niederschlag in geringer Menge, und scheidet sich beim Stehen daraus in kleinen mikroskopischen Krystallen aus. Die gleiche Verbindung bildet sich durch Fällen von Bleiessig mit freier Brenzweinsäure oder saurem brenzweinsauren Kali. Das Salz ist in kaltem Wasser und Alkohol so gut wie unlöslich, in siedendem Wasser löst es sich in geringer Menge.

Zweifach-basisch brenzweinsaures Bleioxyd: $PbO.C_5H_3O_3+PbO$. Dieses in Wasser ganz unlösliche basische Salz fällt aus neutralem brenzweinsauren Natron durch Zusatz von basisch-essigsaurem Bleioxyd nieder; es enthält kein chemisch-gebundenes Wasser, zieht leicht Feuchtigkeit an der Luft an. Durch Behandeln mit Ammoniak wird ihm ein Theil der Säure und wenig Base entzogen, wobei dann dreifach basisch brenzweinsaures Bleioxyd: $PbO.C_5H_3O_3+2PbO$ zurückbleibt; es ist in Wasser unlöslich.

Brenzweinsaures Chromoxyd. Grünes Chromoxydhydrat löst sich selbst in der Siedhitze wenig in Brenzweinsäure; die grüne Lösung enthält noch viel freie Säure.

Das bläulich violette Chromoxyd löst sich in der Kälte leichter darin; die Lösung ist, wenn sie in der Kälte dargestellt war, bläulich violett, beim Abdampfen wird die trockene Masse fast farblos. Neutrales Chromoxydsalz wird durch eine Lösung von brenzweinsaurem Natron nicht gefällt.

Sechsfach-saures brenzweinsaures Eisenoxyd: $Fe_2O_3.3C_5H_3O_3+15(HO.C_5H_3O_3)+3HO$. Dieses saure Salz bildet sich durch Sättigen der Säure mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat in der Kälte; die rothe stark saure Lösung gesteht leicht zu einer rothen kry-

stallinischen Masse. Das Salz ist leicht in Wasser löslich, durch Behandeln mit Alkohol wird ihm Säure und wenig Eisensalz entzogen, und es bleibt dann das neutrale Salz zurück. Das saure Salz verliert bei 100° 3 Aeq. Wasser.

Neutrales brenzweinsaures Eisenoxyd: $Fe_2O_3 + 3C_5H_3O_3$. Das durch Behandeln des sauren Salzes mit Alkohol zurückbleibende fast ziegelfarbne neutrale Salz ist in Wasser unlöslich; es enthält chemisch gebundenes Wasser; bei 200° getrocknet, ist es wasserfrei.

Anderthalb-basisch brenzweinsaures Eisenoxyd: $Fe_2O_3 . 2C_5H_3O_3 + 5\,HO$. Wird Brenzweinsäure kochend mit frisch gefälltem Eisenoxyhydrat gesättigt, dann die Lösung verdampft, und der trockene Rückstand mit Alkohol ausgezogen, so bleibt ein wenig schleimiges basisch rothes Salz zurück, das sich gut mit Alkohol auswaschen lässt.

Dasselbe basische Salz, wie aus dem sauren Salz durch Alkohol, wird erhalten durch Fällen von möglichst neutralem Eisenchlorid, das aber nicht mit Ammoniak versetzt seyn darf, mit brenzweinsaurem Natron. Die rothe Masse ist so schleimig, dass sie sich selbst nicht coliren lässt. Auf Zusatz von Salmiak setzt sich das Eisensalz schnell ab, und lässt sich dann abfiltriren und auswaschen, so lange reichlich Salmiak vorhanden ist. Durch Austrocknen des unreinen Salzes an der Luft und Abwaschen des trockenen Salzes erhält man es frei von Salmiak.

Das trockene Salz ist braun, durch Zusatz von Wasser wird es roth und zugleich schleimig, bei Zusatz von sehr viel kaltem Wasser löst es sich fast klar, die Lösung gesteht jedoch in einigen Tagen zu einer gelatinösen, nicht mehr fliefsenden Masse. Bei 200° längere Zeit getrocknet, hält das Salz noch Wasser zurück.

Zweifach-basisch brenzweinsaures Eisenoxyd: $2Fe_2O_3 . C_5H_3O_3 + 3\,HO$. Wird die Lösung von Eisenchlorid mit etwas Ammoniak versetzt, bis sie röthlich gefärbt ist, und dann mit brenzweinsaurem Natron gefällt, so entsteht ein rother in der Kälte nicht schleimiger Niederschlag, der in der Kälte mit Salmiaklösung und zuletzt auch mit reinem Wasser sich vollständig auswaschen lässt; unausgewaschen wird das Salz aber auch leicht gallertartig. Dieses Salz ist basischer als das vorige, trocken braun, durch Zusatz von Wasser wird es nicht roth wie jenes, sondern mehr braungelb, es löst sich kaum so viel in Wasser, dass dieses eine schwache Färbung annimmt.

Neunfach-basisch brenzweinsaures Eisenoxyd: $3Fe_2O_3 . C_5H_3O_3 + 3HO$. Wird das Eisenchlorid zuerst mit so viel Ammoniak versetzt, als ihm ohne Fällung von Eisenoxyd zugesetzt werden kann, und dann mit überschüssigem brenzweinsauren Natron gefällt, so schlägt sich neunfach-basisches Salz nieder, das sich leicht filtriren und auswaschen lässt. Getrocknet ist es hart und zerreiblich; nicht löslich in Wasser, schwierig in Essigsäure; bei 200° getrocknet ist es wasserfrei.

Siebenundzwanzigfach-basisch brenzweinsaures Eisenoxyd: $9Fe_2O_3 . C_5H_3O_3 + 10\,HO$. — Werden die vorhergehenden basischen Salze mit überschüssigem Ammoniak digerirt, so bleibt ein überbasisches Salz, vom Ansehen des Eisenoxydhydrats zurück. Es ist in Wasser unlöslich; bei 200° verliert es 10 Aeq. Wasser. Die Ver-

bindungen zwischen Eisenoxyd und Brenzweinsäure zeigen in der Zusammensetzung im Verhalten und im Ansehen die gröfste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen der Bernsteinsäure.

Brenzweinsaures Eisenoxydul. Lösliche brenzweinsaure Salze werden durch schwefelsaures Eisenoxydul nicht gefällt. Eisenfeile löst sich besonders in der Wärme unter starker Wasserstoffentwickelung in Brenzweinsäure auf; die Lösung absorbirt rasch an der Luft Sauerstoff und färbt sich roth.

Neutrales brenzweinsaures Kadmiumoxyd: 1) $CdO.C_5H_3O_3+3HO$. Wird Brenzweinsäure mit Kadmiumoxydhydrat oder mit kohlensaurem Kadmiumoxyd gesättigt, so gesteht die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer gummiartigen Masse, in der sich bald weifse Sterne zeigen; mit wenig Wasser behandelt und über Schwefelsäure verdampft, setzt sich das neutrale Salz als weifse pulverförmige Masse ab, durch Abpressen zwischen Papier wird es von anhängenden Säuren gereinigt. Das Salz ist leicht in Wasser löslich, die Lösung wird durch Alkohol gefällt; bis 200° erhitzt, verliert es nur 2 Aeq. Wasser, dabei beginnt aber schon die Zersetzung des Salzes, so dass also das vollständig getrocknete Salz noch 1 Aeq. Wasser enthält: $CdO.C_5H_3O_3+HO$.

2) Das aus der wässerigen Lösung des nicht getrockneten Salzes durch Alkohol gefällte Salz ist: $CdO.C_5H_3O_3+2HO$; dieses verliert bei 100° die Hälfte seines Wassers, bei 200° wird es wasserfrei, wodurch es sich von dem aus Wasser krystallisirten Salz wesentlich unterscheidet.

Neutrales brenzweinsaures Kali: $KO.C_5H_3O_3+HO$. Zur Darstellung dieses Salzes muss die Säure sehr genau mit kohlensaurem Kali neutralisirt und die Lösung bei gelinder Wärme oder im Vacuum abgedampft werden. Die syrupsdicke Flüssigkeit gesteht dann vollständig zu einer krystallinischen Masse, die aber doppelt-brenzweinsaures Salz oder kohlensaures Kali enthält, wenn die Säure nicht ganz genau neutralisirt war.

Das reine neutrale Salz enthält Wasser, dessen Menge nicht zu bestimmen ist, denn es zerfliefst an feuchter Luft; an trockener, oder in auf +25° erwärmter Luft verliert es das Wasser, und verwandelt sich unter bemerkbarer Volumvergrösserung in eine warzenförmige Masse, die aus mikroskopischen säulenförmigen Krystallen besteht. Dieses Salz ist zerfliefslich, enthält 1 Aeq. Wasser, welches erst bei +200° entweicht; wenig über diese Temperatur schmilzt es ohne sich zu zersetzen. Das wasserhaltige Salz ist in Alkohol, selbst im absoluten, wenigstens in der Wärme löslich; das wasserfreie Salz löst sich leicht in Wasser, ist auch zerfliefslich, löst sich aber nicht in Alkohol.

Zweifach-saures brenzweinsaures Kali: $KO.C_5H_3O_3+HO.C_5H_3O_3$. Das saure Salz wird erhalten, indem 1 Theil Brenzweinsäure mit kohlensaurem Kali gesättigt, und dann noch 1 Theil Säure der Lösung zugesetzt wird. Die Flüssigkeit gibt beim Abdampfen grofse durchsichtige Krystalle, welche schiefe rhombische Prismen sind. Dieses saure Kalisalz krystallisirt leichter, als irgend ein anderes brenzweinsaures Salz; es verändert sich selbst an feuchter Luft nicht, ist leicht löslich in Wasser, doch weniger leicht als das neutrale Salz, daher schlägt es sich nieder, und zwar krystallinisch, wenn eine concentrirte

Lösung des neutralen Salzes mit Brenzweinsäure zersetzt wird. Absoluter Alkohol löst das Salz schwierig auf, wie es scheint, indem er es theilweise zersetzt; eine wässerige Lösung wird durch starken Alkohol getrübt. Das Salz verändert selbst bei 200° sein Gewicht nicht.

Neutraler brenzweinsaurer Kalk: $CaO.C_5H_3O_3 + 2HO$. Wird eine concentrirte Lösung von Chlorcalcium mit einer concentrirten Lösung von brenzweinsaurem Kali versetzt, so schlägt sich das Kalksalz als ein krystallinisches Pulver nieder. Man erhält es auch durch Sättigen der freien Säure mit Kalkhydrat oder kohlensaurem Kalk in der Wärme, und Abdampfen der Lösung. Es krystallisirt in kleinen vierseitigen Prismen. Das Salz braucht, nachdem es einmal sich abgesetzt hat, 100 Theile kochendes Wasser zur Lösung, es löst sich nicht in Alkohol, leicht in Essigsäure, Salz- oder Salpetersäure. Bei 160° verliert es 2 Aeq. Wasser.

Sechsfach-saurer brenzweinsaurer Kalk: $CaO.C_5H_3O_3 + 5(HO.C_5H_3O_3) + 2HO$. Wird das neutrale Kalksalz in überschüssiger wässeriger Brenzweinsäure gelöst, und die Lösung bei gelinder Wärme verdampft, so bilden sich kleine Krystalle eines sauren Salzes, welches bis + 110° erwärmt 2 Aeq. Wasser verliert; bei dieser Temperatur zeigen sich aber auch schon Dämpfe von freier Brenzweinsäure. Die leichte Löslichkeit des Salzes in Wasser und die Form der Krystalle, welche eine andere ist, als die des neutralen Salzes oder der freien Säure, sprechen dafür, dass der Körper wirklich ein saures Salz ist, jedenfalls ist es aber eine sehr lose Verbindung.

Ein zweifach saures Salz konnte nicht erhalten werden; wurde neutraler brenzweinsaurer Kalk in Lösung mit so viel Brenzweinsäure versetzt, als er schon enthielt, so schieden sich beim ruhigen Stehen der Lösung zuerst Krystalle von neutralem Salze aus, später effloreseirte freie Säure.

Brenzweinsaures Kobaltoxydul. Durch Sättigen von Brenzweinsäure mit Kobaltoxydulhydrat wird eine saure Flüssigkeit erhalten, die beim Abdampfen zu einer krystallinischen Masse gesteht, in welcher weifse Säurekrystalle, gemengt mit den rothen Krystallen des Kobaltsalzes, zu erkennen sind; beide konnten nicht getrennt, daher die Zusammensetzung des Salzes nicht bestimmt werden. Das Kobaltsalz ist schwierig in Wasser löslich, und die Lösung wird selbst durch Kochen nicht klar; Alkohol fällt aus der Lösung fünffach-basisch brenzweinsaures Kobaltoxydul in schön rothen Flocken; dieses Salz ist $CoO.C_5H_3O_3 + 4CoO + 6HO$. Beim Erwärmen wird es blau, und bei 200° verliert es alles Wasser.

Brenzweinsaures Kobaltoxydul-Ammoniak wird als krystallinisches rosenrothes Pulver erhalten, durch Sättigen des sauren Kobaltsalzes mit Ammoniak. Es wird durch Wasser zersetzt.

Neutrales brenzweinsaures Kupferoxyd: $CuO.C_5H_3O_3 + 2HO$. Brenzweinsaures Natron fällt die Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd; der Niederschlag ist neutrales Kupfersalz, es ist amorph, bläulich grün, in Wasser und Alkohol unlöslich; wird bei 130° wasserfrei, über 200° erhitzt, zersetzt es sich unter Entwickelung von Dämpfen, die einen eigenthümlichen, der Buttersäure ähnlichen Geruch haben. Das Kupfersalz löst sich leicht in Ammoniak, beim Ab-

dampfen der Lösung setzt sich basisches Salz: Zweifach basisch-brenzweinsaures Kupferoxyd: $CuO.C_5H_3O_3 + CuO.2HO$ in schmutzig blauen Flocken ab.

Brenzweinsaures Kupferoxydammoniak: $2(CuO.C_5H_3O_3) + NH_3 + 2HO$. (?) Wird brenzweinsaures Kupferoxyd in Ammoniak gelöst, und die schön violette Lösung im Vacuum verdampft, so bleibt das Ammoniaksalz als eine gummiartige Masse zurück; 100 Thle. wasserfreies Kupfersalz geben 115,5 Theile des Doppelsalzes (wonach Arppe die Zusammensetzung des Kupfer-Ammoniaksalzes berechnet hat).

Brenzweinsaures Kupferoxydul. Kupferoxydulhydrat wird von der Brenzweinsäure in dem Maafse nur gelöst, als es sich oxydirt.

Neutrale brenzweinsaure Magnesia. 1) Amorphe: $MgO.C_5H_3O_3 + 4HO$. Das Salz wird durch Sättigen der Säure mit basisch-kohlensaurer Magnesia erhalten; beim Abdampfen der Lösung unter der Glocke der Luftpumpe wird die Masse zuerst zähe, gummiartig, dann allmälig trocken und zerreiblich. Dieses Salz verliert bei 100° nur einen Theil seines Wassers, bei 170° getrocknet bleibt ein Salz mit einem Aeq. Wasser zurück: $MgO.C_5H_3O_3 + HO$; bei höherer Temperatur, als die angegebene, lässt sich das Salz nicht ohne Zersetzung erhitzen.

2) Krystallnische: $MgO.C_5H_3O_3 + 6HO$. Wird die neutrale Lösung der Magnesia in Brenzweinsäure bis zur Syrupsdicke abgedampft, und dann mit wenig Wasser angerührt, so fängt die Masse bald an krystallinisch zu werden, und in einigen Stunden ist sie so vollständig durch und durch krystallisirt, dass keine Flüssigkeit zurückbleibt. — Dieses Salz unterscheidet sich von dem vorigen wesentlich durch seine krystallinische Beschaffenheit, sowie dadurch, dass es schon bei 130° ganz wasserfrei und bei 200° noch nicht zersetzt wird.

Die brenzweinsaure Magnesia, die gummiartige wie die krystallinische, löst sich leicht in Wasser; Alhohol löst die Salze nicht, fällt aber die wässerige Lösung derselben; Ammoniak fällt aus ihren Lösungen reines Bittererdehydrat.

In der wässerigen Lösung des krystallinischen Salzes bilden sich beim Abdampfen leicht wieder Krystalle, aus der wässerigen Lösung des gummiartigen Salzes aber erst durch Behandeln der syrupdicken Flüssigkeit mit wenig Wasser in der angegebenen Weise.

Brenzweinsaures Manganoxydul: $MnO.C_5H_3O_3 + 3HO$. Die Brenzweinsäure löst das kohlensaure Manganoxydul in der Wärme leicht auf; aus der etwas sauren wenig abgedampften Flüssigkeit fällt starker Alkohol einen flockigen Niederschlag, der bald körnig wird, aber auch unterm Mikroskop nichts Krystallinisches erkennen lässt. Dieses Salz hat einen Stich ins Röthliche, es löst sich leicht in Wasser, Alkohol fällt die Lösung; bei 200° getrocknet, hält es noch 1 Aequivalent Wasser zurück.

Brenzweinsaures Methyloxyd. Wird eine Lösung von Brenzweinsäure in Holzgeist mit Salzsäuregas gesättigt, die Flüssigkeit dann mit Chlorcalcium und kohlensaurer Magnesia behandelt und destillirt, so erhält man ein gelbliches, scharf riechendes Oel, welches schwerer ist als Wasser. Die Zusammensetzung dieses Oels ist nicht untersucht.

Neutrales brenzweinsaures Natron: $NaO.C_5H_3O_3 + 6HO$. Aus der durch Sättigen von Brenzweinsäure mit kohlensaurem Natron erhaltenen Lösung krystallisirt bei sehr langsamem Verdampfen das neutrale Salz in grofsen blättrigen Krystallen; beim schnelleren Verdampfen gesteht die ganze Masse zu einem krystallinischen Brei. Das Natronsalz ist weifs, verwittert schon bei gewöhnlicher Temperatur; bei 200° getrocknet, ist es wasserfrei; löst sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol.

Zweifach-saures brenzweinsaures Natron: $NaO.C_5H_3O_3 + HO.C_5H_3O_3$. Dieses Salz wird wie das entsprechende Kalisalz dargestellt, es krystallisirt in sehr kleinen 4seitigen rhombischen Prismen; es ist sehr leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol; war es an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, so verändert es sein Gewicht auch bei 200° nicht.

Ein Doppelsalz von brenzweinsaurem Kali und Natron konnte nicht dargestellt werden.

Neutrales brenzweinsaures Nickeloxyd: $NiO.C_5H_3O_3 + 2HO$. Das Salz wird erhalten durch Behandlung der trockenen sauren Verbindung mit Alkohol; es bleibt als ein grünes krystallinisches Pulver zurück, ist schwer löslich in Wasser, und unlöslich in Alkohol; bei 200° verliert es etwa $^3/_4$ seines Wassergehalts; es verträgt eine sehr hohe Temperatur, ehe es zersetzt wird.

Vierfach-saures brenzweinsaures Nickeloxyd: $NiO.C_5H_3O_3 + 3(HO.C_5H_3O_3) + 2HO$. Nickeloxydulhydrat löst sich ziemlich gut in Brenzweinsäure; beim Verdampfen der Lösung im Vacuum wird die Masse zuerst gummiartig, später krystallinisch. Das so erhaltene grüne saure Salz ist in Wasser löslich, durch Alkohol wird es zersetzt, bei 115° schmilzt es und verliert nur 1 Aeq. Wasser, so dass das getrocknete Salz $NiO.C_5H_3O_3 + 3(HO.C_5H_3O_3) + HO$ ist; bei 120° dampft aus dem Salz schon etwas Säure fort.

Brenzweinsaures Platinoxyd. Brenzweinsaures Natron fällt das Platinchlorid. Der gelblich braune Niederschlag wird aber bald zu schwarzem metallischen Platin.

Brenzweinsaures Quecksilberoxyd. Brenzweinsaures Natron bringt in Quecksilberchloridlösung nur einen schwachen Niederschlag hervor. — Quecksilberoxyd löst sich in der freien Säure beim Kochen leicht auf; die Lösung hinterlässt beim Eintrocknen eine aus kleinen Körnern bestehende, aber durchaus unkrystallinische Masse, deren Zusammensetzung nicht ermittelt ist.

Brenzweinsaures Quecksilberoxydul. Wird eine schwach saure Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit brenzweinsaurem Natron versetzt, so entsteht ein reichlicher Niederschlag, der in Wasser fast unlöslich ist, sich aber in Salpetersäure, und selbst in überschüssigem brenzweinsauren Natron mit Leichtigkeit löst.

Brenzweinsaures Silberoxyd: $AgO.C_5H_3O_3$. Dieses Salz wird durch Fällen von salpetersaurem Silberoxyd mit brenzweinsaurem Natron, und Auswaschen des Niederschlags mit Wasser erhalten. Der

trockene Niederschlag ist weifs, und besteht aus mikroskopischen nadelförmigen Krystallen; das feuchte Salz schwärzt sich leicht an der Luft; es ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in Salpetersäure, in Essigsäure und selbst in Brenzweinsäure, aus der letzten Lösung krystallisirt beim Abdampfen das neutrale Salz unverändert.

Brenzweinsaures Silberoxydul. Erhitzt man das brenzweinsaure Silberoxyd im Wasserstoffgasstrom auf 100—120°, so wird es gelblich, und hinterlässt beim Behandeln mit Kali oder Ammoniak schwarzes nicht metallisches Pulver, (Silberoxydul ?).

Neutraler brenzweinsaurer Strontian: $SrO.C_5H_3O_3+HO$. Durch Lösen von kohlensaurem Strontian in freier erhitzter Säure und Abdampfen der Lösung wird das neutrale Salz in kleinen deutlich prismatischen Krystallen erhalten. Es löst sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol.

Zweifach-saurer brenzweinsaurer Strontian: $SrO.C_5H_3O_3+HO.C_5H_3O_3+2HO$. — Wird die Lösung des neutralen Salzes mit hinlänglich freier Säure versetzt, so entstehen beim Abdampfen kleine perlmutterglänzende Krystalle, aus mikroskopischen dünnen sechsseitigen Blättchen bestehend. In Wasser ist das Salz leicht löslich, Alkohol zersetzt es in freie Säure und neutrales Salz.

Anderthalb-basisch brenzweinsaure Thonerde: $Al_2O_3.2C_5H_3O_3+3HO$, oder vielleicht $2(Al_2O_3.2C_5H_3O_3)+5HO$. Wird Brenzweinsäure mit hinreichend Thonerdehydrat erhitzt, so scheidet sich dieses basische Salz als ein schweres dichtes Pulver ab. Dieselbe Verbindung erhält man durch Fällen von Chloraluminium mit brenzweinsaurem Natron. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen; er ist unlöslich in Wasser; verliert bei 200° einen Theil seines Wassers; und es bleibt $Al_2O_3.2C_5H_3O_3+HO$.

Zweifach-basisch brenzweinsaures Uranoxyd: $2Ur_2O_3.3C_5H_3O_3+3HO$. Uranoxydhydrat löst sich sehr leicht in Brenzweinsäure; ist die Säure vollständig gesättigt, und wird die Lösung sodann in der Wärme verdampft, so scheidet sich aus der concentrirten Flüssigkeit beim Erkalten ein gelbes Pulver ab, welches getrocknet fast weifs aussieht. Es ist in Wasser leicht löslich, die gelb gefärbte Lösung wird durch Alkohol gefällt. Dieses gefällte Salz hat die angegebene Zusammensetzung, es wird durch Trocknen bis zu 200° wasserfrei.

Wird die wässerige Lösung des Salzes mit etwas freier Brenzweinsäure versetzt und abgedampft, so erhält man eine gelbe krystallinische Masse:

Zweifach-basisch brenzweinsaures Wismuthoxyd: $2Bi_2O_3.3C_5H_3O_3+2HO$. Frisch gefälltes Wismuthoxydhydrat löst sich bei gelinder Wärme, aber sehr langsam, in Brenzweinsäure; die saure Lösung, abgedampft, wird beim Abkochen trübe, klärt sich indessen wieder beim Erkalten; sie wird durch Wasser zersetzt, der Niederschlag vermehrt sich in der Wärme, wenn nicht zu viel Wasser vorhanden ist. Alkohol zersetzt die saure Lösung auch. Beide Niederschläge, der durch Wasser und der durch Alkohol gebildete, haben dieselbe Zusammensetzung; bei 200° getrocknet, ist das Salz wasserfrei.

Neutrales brenzweinsaures Zinkoxyd, wasserfrei: $ZnO.C_5H_3O_3$. Zink löst sich in Brenzweinsäure nur langsam auf, Zinkoxyd dagegen leicht und in grofser Menge. Wird die noch merkbar saure, nicht ganz mit Zink gesättigte Lösung mit Alkohol versetzt, so fällt neutrales wasserfreies Salz als ein sehr leichtes Pulver nieder. Dieses neutrale Salz ist in warmem Wasser vollständig löslich ohne Zersetzung; die klare Lösung trübt sich aber beim Kochen. Bei 100° getrocknet ist das Salz wasserfrei.

Neutrales brenzweinsaures Zinkoxyd, wasserhaltig: 1) $ZnO.C_5H_3O_3+HO$. Wird die Brenzweinsäure mit Zinkoxyd gesättigt, die Lösung eingedampft, und die resultirende gummiartige Masse mit Alkohol übergossen, so bildet sich ein käseartiger Niederschlag, der nach einiger Zeit dicht und körnig wird; man reinigt ihn durch Auswaschen mit Alkohol. Dieses Salz wird erst beim Erhitzen bis gegen 200° wasserfrei. Durch Wasser wird es zersetzt, indem basisch-brenzweinsaures Zinkoxyd zurückbleibt.

2) $ZnO.C_5H_3O_3+3HO$. Wird Brenzweinsäure kochend mit kohlensaurem Zinkoxyd gesättigt, und die Lösung abgedampft, so bildet sich eine gummiartige Masse, in der allmälig weifse Körnchen entstehen; mit Wasser übergossen wird die ganze Masse weifs und körnig, und kann dann durch Abpressen zwischen Papier gereinigt werden. Das Salz ist vollständig in Wasser löslich. Bei 200°, bei welcher Temperatur es anfängt, sich zu zersetzen, verliert es nur 2 Aeq. Wasser.

Zweifach-basisch brenzweinsaures Zinkoxyd: $ZnO.C_5H_3O_3+ZnO.HO$. Dieses weifse Salz bleibt beim Behandeln des trockenen neutralen Salzes mit Wasser zurück.

Zweifach-basisch brenzweinsaures Zinnoxydul: $2SnO.C_5H_3O_3$. Zinnoxydul löst sich in der freien Säure, die Lösung trübt sich aber bald durch Bildung eines gelblichen basischen Salzes; das Filtrat wird durch Wasser, wie durch Alkohol stark gefällt, indem sich das basische Salz von der angegebenen Zusammensetzung abscheidet. Das Salz ist wasserfrei, es verliert selbst bei 200° nichts am Gewicht; kochendes Wasser zersetzt es, wobei eine geringe Menge sich löst, der gröfsere Theil aber ungelöst zurückbleibt. *Fe.*

*Brom. Nach Versuchen von E. Marchand soll Brom nicht nur in allen salzreichen Wässern, sondern auch im süfsen, selbst im gewöhnlichen Trinkwasser beständig vorkommen. Meyrac fand es in Algen und Oscillarien aus den Thermen von Dax, Mène und Köster im wässerigen Destillationsproduct der Steinkohlen. Der Letztere untersuchte das wässerige Product aus einer Gasfabrik in Hannover, er fand darin 0,1 Proc. Brom und 0,022 Proc. Jod.

Nach Versuchen von Marignac ist das Aequivalent des Broms = 1000.

Das käufliche Brom enthält gewöhnlich eine sehr bedeutende Menge Bromkohlenstoff aufgelöst, welcher durch einfache Destillation kaum davon getrennt werden kann. Zur Reinigung löst man es am besten in Kalilauge, verdampft die filtrirte Lösung zur Trockne und unterwirft den Rückstand mit Braunstein und mäfsig verdünnter Schwefelsäure der Destillation.

Nach Pierre siedet das Brom unter 760$^{mm}$ Druck bei 63° C., und sein specif. Gew. beträgt 3,1872. Andrews fand bei einem Brom, welches bei 58° siedete, die specif. Wärme zwischen 45° und 11° = 0,107, die latente Wärme = 45,6. Nach Regnault ist die specif. Wärme des flüssigen Broms (welches bei — 7°,32 erstarrt) zwischen 58° und 13° = 0,11294, zwischen 48° und 10° = 0,11094, zwischen + 10° und — 6° = 0,10513, die des festen Broms zwischen — 78° und — 20° = 0,08432, und die latente Schmelzwärme = 16,185. *Str.*

*Brom, Auffindung und Bestimmung desselben. Die Auffindung des Broms, wenn es in Lösungen vorkommt, welche keine Jodmetalle enthalten, ist nicht schwierig; man vermischt die Lösungen mit Chlorwasser und zieht das dadurch in Freiheit gesetzte Brom durch Schütteln mit Aether aus, welcher davon gelb bis tief hyacinthroth gefärbt wird. (Vgl. Bd. I, S. 960.) Da aber auch Jod unter diesen Umständen vom Aether mit ähnlicher Farbe gelöst wird, und geringe Mengen von Jodmetallen neben Chlor- und Brommetallen nie zu fehlen scheinen, so kann die angeführte Prüfungsmethode leicht zu irrigen Resultaten Veranlassung geben. In der Regel hat man auch Brom neben Chlor und Jod zu prüfen, was bei Berücksichtigung der folgenden Reactionen gewöhnlich mit keinen grofsen Schwierigkeiten verbunden ist.

Chlor-, Brom- und Jodmetalle werden durch salpetersaures Silberoxyd aus ihren Lösungen vollständig gefällt, und die Niederschläge lösen sich nicht in verdünnter Salpetersäure. Bei partieller Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd befinden sich Brom und Jod in dem ersten Antheile des Niederschlages. Jod- und Bromsilber sind in verdünntem Ammoniak fast unlöslich, Chlorsilber löst sich leicht darin auf. Jodsilber wird auch von concentrirtem Ammoniak nur spurweise aufgenommen, während sich Bromsilber darin auflöst. Aus den ammoniakalischen Lösungen können die Silberverbindungen durch Uebersättigen mit Salpetersäure wieder gefällt werden.

Chlorverbindungen werden nicht durch salpetersaures Palladiumoxydul gefallt, in Bromverbindungen entsteht durch dieses Reagens bei Abwesenheit von Chlorverbindungen ein rothbrauner Niederschlag von Brompalladium; gleichzeitig vorhandene Chlormetalle verhindern die Fällung vollständig. In Jodverbindungen entsteht unter allen Umständen ein schwarzer Niederschlag von Jodpalladium.

Schwefelsaures Kupferoxyd fällt die mit schwefeliger Säure vermischten Lösungen der alkalischen Jodmetalle in der Kälte sogleich und vollständig. Der Niederschlag besteht aus Kupferjodür. Brommetalle werden von Kupfervitriol und schwefliger Säure in der Kälte nach längerer Zeit, beim Erhitzen sogleich und vollständig gefällt. In den Lösungen der Chlormetalle entsteht durch die angeführten Reagentien in der Kälte kein Niederschlag, bei Siedhitze scheidet sich allmälig weifses Kupferchlorür ab. — Beim Zusammenschmelzen der getrockneten Niederschläge mit zweifach-schwefelsaurem Kali in einem Glasrohr entwickelt das Kupferjodür violette Joddämpfe, die sich im kälteren Theile des Rohres zu Krystallen condensiren; das Kupferbromür zersetzt sich unter Bildung gelbrother Dämpfe und rothbrauner Bromtropfen; das Kupferchlorür entwickelt unter denselben Umständen farbloses Chlorwasserstoffgas. — Die Silberverbindungen werden durch schmelzendes zweifach-schwefelsaures Kali nicht zersetzt.

Digitized by Google

Wird die Auflösung einer Jodverbindung mit kaltem Stärkekleister vermischt und das Jod durch vorsichtigen Zusatz von Chlorwasser oder salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure in Freiheit gesetzt, so färbt sich die Stärke tief blau. Beim Erhitzen verschwindet die Farbe unter Entwickelung violetter Joddämpfe. Brom färbt die Stärke gelb oder bräunlich, Chlor veranlasst keine Veränderung der Farbe.

Beim Uebergiefsen eines trockenen Gemenges von Chlormetall und zweifach-chromsaurem Kali mit rauchender Schwefelsäure destillirt Chromacichlorid über; wird das Destillat mit einem Alkali übersättigt, so entsteht neben Chlormetall ein chromsaures Salz, welches die Lösung gelb färbt. Jod- und Bromverbindungen, auf gleiche Weise mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt, liefern reines Jod oder Brom, deren Farbe beim Uebergiefsen mit einem Alkali verschwindet.

Sind die Salzbilder mit schweren Metallen verbunden, so weichen sie häufig in ihrem Verhalten gegen die genannten Reagentien ab; man fällt letztere deshalb mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium, und verwendet die filtrirten Lösungen zur Prüfung. In Wasser unlösliche Verbindungen zersetzt man durch Kochen oder Schmelzen mit kohlensauren Alkalien.

Quantitative Bestimmung des Broms. Ueber die Bestimmung des freien Broms und von Brom in unorganischen Verbindungen s. B. I, S. 961.

Zur Bestimmung des Broms in organischen Verbindungen glüht man dieselben in einem Glasrohr mit reinem Aetzkalk, wie bei der Bestimmung des Chlors in organischen Verbindungen (Supplem. S. 204) angegeben ist, und scheidet aus dem entstandenen Bromcalcium das Brom mit salpetersaurem Silberoxyd ab.

Hat man Brom neben Chlor zu bestimmen, so benutzt man dabei den Umstand, dass durch partielle Fällung einer brom- und chlorhaltigen Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd alles Brom in dem zuerst fallenden Theile des Niederschlages sich befindet. Beträgt der Bromgehalt nicht mehr als $1^1/_2$ — 2 Proc. vom Gesammtgewicht der Salzbilder, so wendet man etwa $^1/_6$ von dem zur vollständigen Fällung nöthigen Silbersalz an, beträgt er mehr, was übrigens nur selten der Fall seyn wird, so ist ein gröfserer Zusatz erforderlich. Bei sehr geringem Bromgehalt ist eine weitere Concentration des Broms zweckmäfsig, welche dadurch gelingt, dass man den erhaltenen Silberniederschlag mit Zink und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure digerirt, wodurch das Silber reducirt wird, während Chlor und Brom als Zinkverbindungen in Lösung gehen. Aus der erhaltenen Lösung fällt man das Zink mit kohlensaurem Natron, und aus dem mit Salpetersäure neutralisirten Filtrat, wie angegeben, das Brom mit einem geringeren Theile Chlor.

Der Niederschlag wird bei 100° getrocknet und gewogen, und eine genau bestimmte Menge desselben in einer Kugelröhre mit trockenem Chlorgas behandelt, wobei man anfangs gelinde, allmälig aber bis zum vollständigen Schmelzen erhitzt. Das Bromsilber wird dadurch in Chlorsilber verwandelt und alles Brom als Chlorbrom verflüchtigt. Aus der Gewichtsabnahme berechnet man die Menge des Broms, welche in dem Gemenge der Silbersalze enthalten war. Die Differenz der Atomgewichte von Chlor und Brom beträgt 556,7; eine Gewichtsabnahme von 556,7 ist demnach entsprechend 1000 Brom in der Verbindung. Bezeichnet man die gefundene Gewichtsdifferenz mit $n$, so erfährt man den Brom-

gehalt in der mit Chlor behandelten Silberverbindung durch die Gleichung: 556,7 ; 1000 = $n:x$, oder kürzer: man multiplicirt die gefundene Gewichtsmasse mit 1,796, um das Gewicht des Broms zu erfahren.

Befinden sich in einer Lösung gleichzeitig Chlor, Brom und Jod, so fällt man das letztere mit salpetersaurem Palladiumoxydul als Palladiumjodür, und aus dem Filtrat, nachdem ein Ueberschuss von Palladiumsalz mit Schwefelwasserstoff abgeschieden und überschüssiger Schwefelwasserstoff durch Zusatz von Eisenvitriol zerstört ist, mit salpetersaurem Silberoxyd in der oben angegebenen Weise. — Sollte jedoch neben Brom und Jod kein Chlor oder nur eine geringe Menge desselben vorkommen, so ist es erforderlich, der Lösung vor der Fällung mit salpetersaurem Palladiumoxydul etwas Kochsalz zuzusetzen, weil sonst auch ein Theil des Broms als Palladiumbromür gefällt werden würde.

Hat man in einer kleineren Quantität der zu untersuchenden Salze die ganze Menge der Salzbilder mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, so erfährt man nach Abzug der berechneten Mengen von Jod- und Bromsilber das Gewicht des Chlorsilbers, aus welchem der Chlorgehalt berechnet wird.

Andere Bestimmungsmethoden des Broms, namentlich die von Heine[1]) vorgeschlagene colorimetrische Probe, und Figuier's[2]) Bestimmung des Broms mittelst einer titrirten Auflösung von Chlor verursachen ebensoviel Mühe, wie die angegebene Methode und führen dabei doch nur zu einem minder genauen Resultate. *Str.*

Bromaniloid, syn. mit Tribromanilin, s. Anilin. S. 252.

Bromätherid, syn. mit Formylbromid.

Bromätheroid, syn. mit Vinylbromür, s. Kohlenwasserstoffe. Bd. IV. S. 558.

Bromchlorkohlenstoff s. Chlorkohlenstoffe, Supplem.

Bromindoptensäure, syn. mit Tribromphenylsäure, s. d. unter Phenylsäure.

Bromitonsäure s. Citronsäure, Verwandlung durch Brom. (Suppl.)

*Bromkohlenstoff. Poselger[3]) beobachtete, dass bei der Destillation des käuflichen Broms der Siedepunkt allmälig auf 120° steigt, und dass aus den letzten Antheilen des Destillats auf Zusatz von verdünntem kaustischen Kali ein ölartiger Kohlenwasserstoff abgeschieden wird, welcher aus gleichen Aequivalenten Kohlenstoff und Brom = $C_2Br$ besteht. Er bildet ein farbloses, das Licht stark brechendes Liqui-

---

[1]) Karsten's Archiv XIX, 1. Erdm. Journ. XLV, 269.
[2]) Compt. rend. XXXI 898.
[3]) Annalen der Physik LXXI, 297.

Digitized by Google

dum von süfsem Geschmack und aromatischem Geruch. Sein specif. Gew. beträgt 2,436, er siedet bei 120° und bleibt bei —25° flüssig. Er ist nicht brennbar, unlöslich in Wasser, aber mischbar in jedem Verhältniss mit Alkohol, Aether und Brom. Von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure wird er nicht zersetzt. *Str.*

Bromorceid s. Orcin.

Bromotriconsäure, Bromoxaform } s. Citronensäure, Verwandl. durch Brom. Suppl.

*Bromwasserstoffsäure. Zur Darstellung der gasförmigen Bromwasserstoffsäure empfiehlt Mène[1]) 4 Thle. krystallisirten unterphosphorigsauren Kalk in einem Destillationsgefäfs mit 1 Thl. Wasser zu befeuchten und 5 Thle. Brom zuzusetzen. Die Gasentwickelung beginnt schon in der Kälte, und braucht erst gegen Ende der Operation durch Erwärmen unterstützt zu werden. Die hierbei stattfindende Zersetzung wird durch die Formel: $4\,Br + CaO.PO + 4\,HO = CaO.PO_5 + 4\,HBr$ ausgedrückt. Eine andere Bereitungsmethode besteht, nach Mène, darin, dass man 6 Thle. schwefligsaures Natron mit 1 Thl. Wasser und 3 Thln. Brom zusammenbringt; beim gelinden Erwärmen bildet sich schwefelsaures Natron und Bromwasserstoffsäure: $Br + NaO.SO_2 + HO = NaO.SO_3 + HBr$. Das entweichende Gas wird durch Baumwolle oder Asbest geleitet und über Quecksilber aufgefangen. Millon[2]) giebt zur Bereitung der Bromwasserstoffsäure folgende Vorschrift: Man bringt 15 Grm. Bromkalium und etwas Wasser in einen Kolben, setzt 25 Grm. Brom und 2 Grm. in kleine Stückchen zertheilten Phosphor zu, und passt in die Oeffnung des Kolbens eine Gasentwickelungsröhre. Nach einigen Augenblicken beginnt die Entwickelung ($2\,KBr + 5\,Br + P + 7\,HO = (2\,KO.PO_5) + 7\,HBr$), welche man, im Falle sie zu heftig wird, durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser mäfsigt. Sobald die Gasentwickelung sich verlangsamt, wird gelinde erwärmt. Zur Darstellung von flüssiger Bromwasserstoffsäure eignet sich am besten das Verfahren von Rammelsberg[3]). Man zersetzt, nach ihm, wässeriges Brom mit Schwefelwasserstoff, entfernt einen Ueberschuss des letzteren durch gelindes Erwärmen, und unterwirft die Säure, nachdem ausgeschiedener Schwefel durch Filtration getrennt ist, der Destillation, wobei gleichzeitig gebildete Schwefelsäure zurückbleibt. *Str.*

*Brucin; — Brucinammoniumoxyd nach Berzelius, Canimarin —. (s. Bd. I, S. 988).

Formel des etwas über 100° getrockneten Brucins: $C_{46}H_{26}N_2O_8$.

Fuchs gab zwar schon 1840 an, dass Brucin nur eine Verbindung von Strychnin mit einem Harze sey, die versprochene Abhandlung darüber ist jedoch noch nicht erschienen.

Verwandlungen des Brucins. 1) Durch Sauerstoff.

---

[1]) Compt. rend. XXVIII, 478.
[2]) Journ. de pharm. et de chim. I, 299.
[3]) Annalen der Physik LV, 253.

Das Brucin frei oder in seinen Salzen oxydirt sich auch in Lösungen nicht an der Luft; wird aber eine Brucinsalzlösung durch den galvanischen Strom zersetzt, so scheidet sich am negativen Pol unverändertes Brucin ab, am positiven Pol bildet sich durch Oxydation eine blutrothe Lösung, und es wird kein freier Sauerstoff erzeugt.

2) Durch Chlor entstehen mannichfache Producte, die schon früher (Bd. I, S. 990) erwähnt, aber noch nicht näher untersucht sind.

3) Durch Brom[1]) wird das Brucin auch leicht verändert, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Brucin mit einer schwach alkoholischen Lösung von Brom versetzt; es scheidet sich dabei ein harzartiger Körper ab. Sobald etwa $^1/_3$ oder $^1/_4$ des Brucins in diesen Körper umgewandelt ist, gießt man die Flüssigkeit ab, und fällt sie mit Ammoniak; der entstandene Niederschlag wird nach dem Abfiltriren und Auswaschen in der Siedehitze in schwachem Alkohol gelöst, und darauf die kochende Lösung zuerst mit siedendem schwächeren Alkohol, dann mit kochendem Wasser versetzt, bis sie anfängt sich zu trüben. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich braune Nadeln von gebromtem Brucin ab, dessen Zusammensetzung $= C_{46}\left\{\begin{matrix}H_{25}\\Br\end{matrix}\right\}N_2O_8$ seyn soll (Laurent). Das Brom-Brucin färbt sich mit Salpetersäure nicht roth.

4) Jod verbindet sich direct mit dem Brucin in verschiedenen Verhältnissen, ohne Wasserstoff abzuscheiden[2]). — Wird Jod mit Wasser und überschüssigem Brucin zusammengerieben, oder versetzt man eine alkoholische Lösung von Brucin kalt mit einer alkokolischen Lösung von Jod, so dass ein Ueberschuss von Jod vermieden wird; so scheidet sich ein gelbbrauner Niederschlag ab, der auf 2 Aeq. Brucin 3 Aeq. Jod enthält, und in siedendem 90procentigen Alkohol löslich ist, aber beim Erkalten nicht krystallisirt. — Wird Jod mit Brucin und Wasser zusammengerieben und die Flüssigkeit gekocht, so entsteht eine braune harzartige weiche Masse, die beim Erkalten hart und brüchig wird; sie löst sich in kochendem Alkohol, Mineralsäuren entziehen ihr Brucin und bilden Brucinsalze; sie enthält auf 1 Aeq. Brucin 3 Aeq. Jod. Eine gleich zusammengesetzte Verbindung soll entstehen, wenn Jodwasserstoff-Brucin gelöst und mit einer Lösung von Jodsäure gefällt wird.

5) Durch Salpetersäure[3]) wird das Brucin auf eine charakteristische Weise verändert, wobei die Lösung unter Gasentwickelung sich roth färbt. Wird die Einwirkung der Salpetersäure nicht durch Erwär-

---

[1]) Laurent, Annal. de Chim. et de Phys. [3] Bd. XXIV, pag. 302; Annalen der Chemie u. Pharm. LXIX. S. 15; Pharm. Centralbl. 1849. S. 106; Jahresbericht von L. u. K. für 1847 u. 1848, S. 629.

[2]) Pelletier, Annal. de Chim. et de Physique, [2] T. LXIII; Annalen der Chem. u. Pharm., XXII, S. 121. — Regnault, Annalen der Chem. u. Pharm. XXIX. S. 61.

[3]) Gerhardt, Journ. für prakt. Chemie, Bd. XXVIII, S. 87. Pharm. Centralbl. für 1843, S. 157. Comptes rendus de l'académ. XIX. pag. 1105. Comptes rendus des trav. de chim. Avril 1845. — Pharm. Centralbl. für 1845, S. 319. — Liebig, Annalen der Chemie und Pharm. LVII, S. 94. Jahresber. für 1847/48, S. 629. — Laurent, Comptes rendus de l'académ. XXII, pag. 633; Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. XXII, p. 463, XXIV. p. 315. Journal für prakt. Chem. Bd. XLV, S. 348; Pharm. Centralbl. 1847, S. 79; 1848, S. 335; 1849, S. 109.— Rosengarten, Annalen d. Chem. u. Pharm. LXV, S. 111; Pharm. Centralbl. f. 1849, S. 199.

mung unterstützt, so ist das entweichende Gas frei von Kohlensäure und von salpetriger Säure (Gerhardt). Die bei der Einwirkung ohne äufsere Erwärmung entstehenden Producte sind ein Gas und ein fester Körper. Das sich entwickelnde Gas zeigt einen eigenthümlichen Geruch, es brennt mit grünlichblauer Flamme, wird von Eisenvitriollösung mit schwarzer Farbe, von concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe gelöst. — Gerhardt und Laurent geben an, dass dieses Gas salpetrigsaures Aethyloxyd sey; Laurent will dasselbe zu einer Flüssigkeit condensirt haben, welche bei 10°, ohne zu sieden, überdestillirte, und welche die Zusammensetzung des Salpeteräthers haben soll; bei der Analyse hatte er jedoch 3 Procent Kohlenstoff und 0,5 Procent Wasserstoff weniger erhalten, als die Rechnung erfordert; überdies war der Stickstoff gar nicht bestimmt. Es kann deshalb auch wohl nicht als Beweis gelten, wenn Laurent anführt, dass 1 Aeq. Brucin hiebei durch die Einwirkung von 3 Aeq. wasserfreier Salpetersäure und 1 Aeq. Wasser gerade auf zerfalle in salpetrigsaures Aethyloxyd und Kakothelin (für das er $C_{42}H_{22}N_4O_{20}$ annimmt).

Liebig condensirte das bei Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin entstehende Gas zu einer ätherartigen Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist, und die über 70° siedet, während Salpeteräther leichter als Wasser ist und bei 16,5° siedet. — Bei der Analyse des durch Kalk und Chlorcalcium gereinigten nicht condensirten Gases fand sich das Verhältniss vom Kohlenstoff zum Wasserstoff wie 4:6,2, während es im Salpeteräther 4:5 ist (Rosengarten).

Aus der rothen salpetersauren Lösung erhält man durch Abdampfen einen rothen Körper, das Kakothelin, das sich aus mit Salpetersäure versetztem Wasser umkrystallisiren lässt, und dann in gelben Blättchen erhalten wird. Laurent gab diesem Körper die Formel $C_{42}H_{22}N_4O_{20}$); bei einer Analyse fand Rosengarten aber mehr Stickstoff, als dieser Formel entspricht. Beim Erhitzen in einer Röhre zersetzt sich das Kakothelin plötzlich, aber ohne Explosion; die saure Lösung, mit Ammoniak versetzt, wird durch salpetersaures Silberoxyd gefällt; ebenso durch Quecksilber- und Bleisalze; das Silbersalz verpufft beim Erhitzen.

Die Lösung von Kakothelin in Ammoniak ist gelb, beim Erhitzen wird sie grün und braun, und es scheidet sich eine gelbe Substanz ab, welche basische Eigenschaften hat; diese Base ist unlöslich in Wasser und Alkohol, aber löslich in Salzsäure; die salzsaure Lösung giebt mit Ammoniak einen gelben gallertartigen, mit Platinchlorid einen orangefarbenen Niederschlag; das Platinsalz verbrennt beim Erhitzen unter Funkensprühen, es löst sich in heifser concentrirter Schwefelsäure mit rosenrother Farbe.

6) Durch Braunstein und Schwefelsäure[1]) wird das Brucin unter Bildung von Ameisensäure und einer alkoholartigen Flüssigkeit zersetzt. Man löst 1 Thl. Brucin in $4^1/_2$ Thle. Schwefelsäure und 10 Thle. Wasser, destillirt die Lösung über Braunstein und rectificirt das saure Destillat über Kreide. Dasselbe ist dann neutral und brennt mit blauer Flamme; um es zu entwässern, wird es in der Kälte mit kohlensaurem Kali geschüttelt, und die sich abscheidende leichte Flüssigkeit wiederholt über

[1]) Baumert, Annalen der Chem. u. Pharm., Bd. LXX, S. 337. Pharm. Centralbl. f. 1849, S. 641. Jahresber. von L. u. K. für 1849, S. 381. Chemic. Gaz. 1849, p 424.

Chlorcalcium rectificirt. Nach solchen wiederholten Behandlungen gab das Destillat nahe die Zusammensetzung des Holzgeistes (Merck). Die Flüssigkeit brennt mit blauer Flamme, lässt sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen, und wird aus der wässerigen Lösung durch Chlorcalcium nicht abgeschieden. Kupfervitriol, Kalk u. dgl. entziehen ihr sehr schwierig alles Wasser. Mit Silberoxyd, bei Zusatz von Barytwasser gekocht, bildet diese alkoholartige Flüssigkeit unter Abscheidung eines Silberspiegels ein lösliches Barytsalz, bei dessen Zersetzung sich eine flüchtige Säure von stechendem Geruch entwickelt. Auch Platinmohr oxydirt die alkoholartige Substanz leicht, und wird dadurch glühend.

7) Durch Einwirkung von Schwefelsäure und saurem chromsauren Kali auf Brucin (1 Thl. Brucin, 2 Thle. Schwefelsäurehydrat und $2^1/_2$ Thle. Wasser) bildet sich viel Kohlensäure und Ameisensäure, und zugleich ein ähnlicher alkoholartiger Körper, wie durch Braunstein und Schwefelsäure; derselbe Körper scheint auch durch Einwirkung von Quecksilberoxyd oder Bleihyperoxyd auf Brucin zu entstehen.

8) Wird eine Lösung von Brucin mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure unter Zutröpfeln von Schwefelsäure gekocht, bis das Filtrat nicht mehr von Ammoniak gefällt wird, so erhält man durch Abdampfen des Filtrats auf dem Wasserbade eine dunkle Masse, aus welcher siedender absoluter Alkohol einen Theil auflöst, während der Rückstand sich in kochendem wasserhaltenden Weingeist löst.

Der absolute Alkohol hinterlässt beim Abdampfen eine braune amorphe Masse, welche bitter schmeckt, in Aether unlöslich ist, sich aber in Säuren mit rother, in Kalihydrat mit gelber Farbe löst.

Der in schwachem Alkohol gelöste Theil ist schwarz, in dünnen Schichten tief roth, er ist in Aether und absolutem Alkohol unlöslich, in wässerigem Alkohol und in Wasser löst er sich mit weinrother Farbe; durch Zusatz von Säuren wird die wässerige Lösung heller; durch Zusatz von Alkalien erhält sie einen Stich ins Braune, durch Bleiessig wird sie gelb.

Das Brucin lässt sich auf nassem Wege durch die rothe Färbung mit Salpetersäure leicht erkennen. Bringt man einen Tropfen der salzsauren Lösung von Brucin unter das Mikroskop bei einer 250fachen Vergrösserung, so erblickt man bei Zusatz von Ammoniak Krystalle in unregelmäfsigen sternförmigen Gruppen; bei Zusatz von Schwefelcyankalium bilden sich Büschel von aufserordentlich feinen Krystallen (Anderson[1]). *Fe.*

***Brucinsalze.** (Bd. I, S. 991). Werden die Brucinsalze in hinreichendem Wasser (200—500 Thle.) gelöst, und die Lösung mit Weinsäure bis zur sauren Reaction versetzt, so entsteht auf Zusatz von doppelt kohlensauren Alkalien keine Trübung[2]).

Ferridcyanwasserstoff-Brucin[3]). Man erhält diese Verbin-

---

[1]) Journ. de chim. méd. [3] T. XIII. pag. 325; und Pharm. Centralblatt für 1848, S. 591.

[2]) Oppermann, Compt. rend. de l'académ. XXI. p. 811; Pharm. Centralbl. 1846, S. 143; Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. LVIII, S. 57.

[3]) Brandis, Annal. der Chemie u. Pharm. Bd. LXVI, S. 266 und Jahresber. für 1847/48, S. 629., Pharm. Centralbl. 1848, S. 772.

dung durch Mischen einer kalt gesättigten Lösung von Ferrid-Cyankallum mit einer kalten Lösung eines Brucinsalzes. Das Salz ist dunkelgelb krystallinisch, es verhält sich sehr ähnlich dem Ferrocyanwasserstoff-Brucin, nur ist es etwas weniger leicht zerlegbar.

Ferrocyanwasserstoff-Brucin: $2\,(C_{46}H_{26}N_2O_8), H_2'Cfy + 2HO$. Man fällt eine Lösung von Brucinsalz, am besten salpetersaures Salz, mit einer Lösung von Ferrocyankalium; es scheiden sich krystallinische Nadeln von lebhaftem Glanz ab, die zwischen Fliefspapier ausgepresst, und dann über Chlorcalcium getrocknet werden. Das Salz ist in der Kälte in Wasser schwer löslich, in Alkohol löst es sich kaum mehr; in der Wärme dagegen viel leichter. Das Salz ist sehr hygroskopisch; für sich bei 100° erwärmt, oder mit Wasser gekocht, zerlegt es sich unter Entwickelung von Blausäure, wobei sich aus der wässerigen Lösung ein blauer Niederschlag abscheidet.

Saures Ferrocyanwasserstoff-Brucin (?). Wird eine alkoholische Lösung von Brucin mit einer alkoholischen Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure gefällt, so bildet sich ein weifser amorpher Niederschlag, der sich in überschüssigem Brucin löst. Diese Verbindung ist in Wasser und Alkohol kaum löslich, sie zeigt eine saure Reaction, und neutralisirt die Alkalien, doch lassen sich keine Verbindungen damit erhalten; dagegen bilden sich verschiedene Zersetzungsproducte. Auch durch Erwärmen im trockenen Zustande wird sie leicht zersetzt. Sie ist vielleicht saures Ferrocyanwasserstoff-Brucin.

Phosphorsaures Brucin[1]): $2\,(C_{46}H_{26}N_2O_8, HO), HO . PO_5$. Beim Digeriren von 3basischer Phosphorsäure mit überschüssigem Brucin löst sich die Base leicht auf; durch Concentriren und Abkühlen der Lösung erhält man das Salz in kurzen dicken Säulen krystallisirt. Das krystallisirte Salz ist in kaltem Wasser leicht, in heifsem Wasser sogar in jedem Verhältniss löslich, es schmilzt daher auch bei 100° in seinem Krystallwasser zu einer harzartigen Masse, die schwierig ganz austrocknet. Das krystallisirte Salz verliert über Schwefelsäure den gröfsten Theil des Krystallwassers, und das so getrocknete Salz schmilzt dann bei 100° nicht mehr. Die wässerige Lösung reagirt neutral.

Saures phosphorsaures Brucin. Das Salz bildet sich sehr leicht bei Anwendung von überschüssiger Phosphorsäure; es krystallisirt in grofsen rechtwinkeligen vierseitigen Tafeln, welche leicht löslich sind und an der Luft verwittern.

Phosphorsaures Brucin-Natron: $(C_{46}H_{26}N_2O_8 . HO), NaO, HO . PO_5$. Dieses Salz bildet sich durch Digeriren von saurem phosphorsauren Natron mit Brucin, es krystallisirt in kurzen dicken Säulen.

Pikrotoxinsaures Brucin. Man erhitzt Pikrotoxinsäure mit Brucin und Wasser; aus der siedenden Lösung krystallisirt das Salz in seidenartigen biegsamen weifsen Nadeln.

---

[1]) Anderson, Annalen der Chemie u. Pharmacie, LXVI, S. 58. Philosoph. Magaz. [3] XXXIII, S. 163. Pharm. Centralbl. für 1848, S. 682. Journ. de Pharm. [3] T. XIV, p. 49. Jahresber. von L. u. K. für 1847/48, S. 629.

Schwefelcyanwasserstoff-Brucin[1]): $C_{46}H_{26}N_2O_8 . HCyS_2$. Man löst Brucin in wässeriger Schwefelblausäure; durch Krystallisation erhält man das Salz in wasserhellen Blättchen, welche wasserfrei sind, und bei 100° nicht schmelzen. — Wird die Lösung eines Brucinsalzes mit Schwefelcyankalium versetzt, und bleibt das Gemenge 24 Stunden ruhig stehen, so findet sich das Salz in Gestalt eines Netzwerkes von feinen Krystallen ausgeschieden; während es sich bei starkem Schütteln der Lösung schnell, aber pulverförmig und amorph absetzt.

Schwefelsaures Brucin: $C_{46}H_{26}N_2O_8, HO.SO_3 + 3$ aq. (Regnault). Durch Sättigen von Brucin mit Schwefelsäure dargestellt. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. Es krystallisirt aus der wässerigen Lösung in langen vierseitigen Nadeln.

Saures schwefelsaures Brucin. Wird neutrales schwefelsaures Brucin mit etwas Schwefelsäure versetzt, so krystallisirt beim Abdampfen ein saures Salz aus, das durch Abwaschen mit Aether von der anhängenden freien Säuren gereinigt wird.

Doppelsalze von schwefelsaurem Brucin mit Eisen- oder Kupfersalz bilden sich, wenn man Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul oder Kupferoxyd mit Brucin versetzt, es wird dadurch ein Theil der Metallbase ausgeschieden.

Ueberchlorsaures Brucin[2]). Man sättigt verdünnte Ueberchlorsäure mit reinem Brucin; es bilden sich blass gelbliche glänzende Prismen. Dieses Salz löst sich in der Kälte wenig, in der Wärme etwas mehr in Wasser oder Alkohol. Es verliert bei 170° 5,4 Proc. Wasser. Bei höherer Temperatur explodirt es.

Ueberjodsaures Brucin. Man löst Brucin in warmer sehr verdünnter Ueberjodsäure, und verdunstet die Auflösung bei Abschluss der Luft. Das überjodsaure Brucin bildet gelbliche, stark glänzende Prismen, beim Erhitzen zersetzt es sich unter Explosion. Das Salz ist in der Wärme ziemlich leicht in Wasser oder Alkohol löslich; beim Abdampfen an der Luft zersetzt es sich, wobei sich die Lösung bräunt.

Weinsaures Brucin. Durch Sättigen von Brucin mit Weinsäure erhalten. Das Salz ist in Wasser löslich, die wässerige Lösung wird durch Kali nicht gefällt. Hiedurch lässt sich Strychnin vom Brucin trennen, da das erstere aus der weinsauren Lösung durch Kali gefällt wird. *Fe.*

Brunnensäure[3]) ist, nach Haenle, eine von der Quell- u. Quellsatzsäure verschiedene Säure. Er stellte sie aus einem Eisenocher dar, der sich aus dem Quellwasser eines Brunnens zu Lahr abgesetzt hatte. Der Absatz wurde mit Kalilauge gekocht, die alkalische Flüssigkeit abfiltrirt, mit Essigsäure neutralisirt und so lange mit Bleizucker versetzt, als ein Niederschlag entstand. Der Niederschlag wurde in Was-

---

[1]) Dollfus, Annalen der Chem. u. Pharm. LXV, S. 219. Pharm. Centralbl. f. 1848, S. 247. Jahresber. von L. u. K. f. 1847/48, S. 629.

[2]) Bödecker, Annal. der Chim. und Physik LXXI, S. 62 u. 64. Pharm. Centralbl. f. 1849, S. 810. Jahresber. von L. u. K. f. 1849, S. 382.

[3]) Repert. f. d. Pharm. LI, 169.



Digitized by

ser zertheilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne abgedampft. So dargestellt war die Brunnensäure ein brauner, glänzender Körper, der keinen Geruch, aber einen stechend sauren, zugleich schwach adstringirenden Geschmack hatte. Absoluter Alkohol wirkte nicht darauf, essigsaures Kupferoxyd gab damit einen schmutzig weifsen Niederschlag. Beim Erhitzen verkochte sie und gab stickstoffhaltige Destillationsproducte. *Wp.*

Bryonin ist ein eigenthümlicher, drastisch wirkender Stoff, der sich etwa zu 2 Proc. in der Zaunrübe (*Bryonia alba*, Fam. der *Cucurbitaceae*) findet. Brandes und Firnhaber stellten das Bryonin folgendermaafsen dar: der ausgepresste und filtrirte Saft der Wurzel wurde aufgekocht, filtrirt und mit Bleiessig gefällt, der gewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die dabei erhaltene Flüssigkeit zur Trockne abgedampft. Aus dem Rückstande zog wasserfreier Alkohol das Bryonin aus. — Dulong's Verfahren ist dies: man lässt aus dem ausgepressten Safte die Stärke absetzen, kocht auf und filtrirt das coagulirte Eiweifs ab. Das Filtrat wird zum Extract abgedampft und dies mit warmem Alkohol erschöpft, den man nachher abdestillirt. Der Rückstand löst sich in Wasser bis auf ein wenig Harz. Beim Abdampfen der Lösung erhält man das Bryonin.

Es ist eine gelbbraune extractähnliche Substanz, die sehr bitter schmeckt und sich in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löst. Es gehört zu den indifferenten Stoffen und krystallisirt nicht. Chlor hat keine Wirkung darauf. Von conc. Schwefelsäure wird es anfangs mit blauer, hernach mit tief grüner Farbe aufgelöst. Salpetersäure löst das Bryonin gleichfalls zu einer gelben Flüssigkeit, aus der Wasser einen gelben Körper niederschlägt. Beim Erhitzen verwandelt sich dasselbe in ein gelbes Harz. Salzsäure giebt eine braune Auflösung, die von Wasser in röthlichen Flocken gefällt wird. Alkalien lösen das Bryonin ohne Zersetzung auf. Die wässerige Lösung gibt mit salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberoxydul, mit basisch-essigsaurem Bleioxyd und Goldchlorid Niederschläge, auch mit Gallusinfusion, aber nicht mit Bleizucker, Zinnchlorür, Brechweinstein, Zink-, Eisen- und Kupfer-Salzen. Bei der trockenen Destillation giebt das Bryonin Ammoniak und ist folglich stickstoffhaltig.

Schwerdtfeger fand in 1000 Theilen der im Frühjahr gegrabenen Bryoninwurzel:

| | |
|---|---|
| Wasser | 843,0 |
| Holzfaser | 21,3 |
| Eiweifs | 31,2 |
| Stärke | 41,2 |
| Krystallin. Bitterstoff | 2,6 |
| Harz | 8,7 |
| Gummi | 12,0 |
| Zucker | 7,5 |
| Aepfelsaure-, phosphorsaure-, kieselsaure-Salze u. Kieselerde | 15,7 |

Der amorphe Bitterstoff ist ein rothbraunes, in Wasser und Weingeist lösliches, in Aether unlösliches Extract, das von Sublimat, Zinn-

chlorür und Gallustinctur nicht gefällt wird. Der krystallinische Bitterstoff bildet perlmutterglänzende büschelförmig vereinigte Nadeln, die sehr bitter und scharf schmecken, keinen Geruch haben und sich in Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren, aber nicht in Alkohol lösen. Beim Verbrennen geben sie Ammoniak. *Wp.*

Bubulin, von *βοῦς* Stier, nennt Morin einen im Kuhkoth enthaltenen Stoff, welcher von Metallsalzen, Gallustinctur und Alaun stark gefällt wird und deshalb bei Anwendung des Kuhmistbades in der Färberei wirksam seyn soll. *Wp.*

Buchöl s. Fette, Bd. III. S. 103.

Butteressigsäure nennt Nicklès die 1841 von Nöllner entdeckte Pseudoessigsäure[1]). Formel: $HO.C_6H_5O_3$.

Nöllner erhielt diese Säure als Gährungsproduct einer Weinsteinmutterlauge, welche viel weinsauren Kalk enthielt, oder wenn er rohen Weinstein in unreinen weinsauren Kalk verwandelte, und diesen gähren liefs. Er nannte die resultirende Säure wegen ihrer Aehnlichkeit Pseudoessigsäure. Berzelius hielt dieselbe für ein Gemenge von Buttersäure und Essigsäure, wahrscheinlich weil er schon zersetzte Säure untersuchte. Nicklès[2]) zeigte, dass die Säure allerdings leicht in die genannten beiden Säuren zerfalle, doch eine eigenthümliche, und wahrscheinlich gepaarte Säure sey, die er daher Butteressigsäure nannte. Dumas[3]), Malaguti und Leblanc führten dann an, dass diese Säure mit der Metacetonsäure von Gottlieb gleiche Zusammensetzung, gleiche Eigenschaften und auch gleichen Siedepunkt habe, und dass diese Gleichheit im Verhalten, in der Zusammensetzung und der Krystallform auch bei den Salzen der beiden Säuren sich zeige. Nicklès giebt an, dass auch die Salze einige Verschiedenheiten darbieten. Der wesentlichste Unterschied ist aber der, dass die Butteressigsäure leicht in Essigsäure und Buttersäure zerfällt, eine Metamorphose, die bis jetzt von der Metacetonsäure noch nicht angegeben ist, und so lange hier die Gleichheit zwischen beiden Säuren fehlt, kann ihre Identität doch noch nicht als unzweifelhaft dargethan angesehen werden, obgleich sie wohl als wahrscheinlich angenommen werden darf.

Nöllner erhielt die Butteressigsäure, indem er Weinstein, der noch $^1/_3$ hefiger Theile enthielt, durch Kalkbrei zuerst neutralisirte, dann die Lösung von neutralem weinsauren Kali mit schwefelsaurem Kalk zersetzte, und den ausgewaschenen Kalk an heifsen Sommertagen sich selbst überliefs. Es trat dann schnell Gährung ein, wobei sich Kohlensäure entwickelte, und kohlensaurer neben butteressigsaurem Kalk sich bildete. Nach dem Aufhören der Gährung wurde das Salz durch Schwefelsäure zersetzt und destillirt. — Um ganz reine, concentrirte Säure zu erhalten, zersetzt

---

[1]) Nöllner, Annalen der Chemie und Pharm. XXXVIII, S. 229.

[2]) Nicklès, Revue science du docteur Quesneville, [2] T. 11 pag. 301. Ann. der Chemie u. Pharm. LXI, S. 343. Comptes rendus de l'académie, XXIII, p. 419. Pharm. Centralbl. f. 1846, S. 922. Berzel. Jahresbericht XXVII. S. 273.

[3]) Dumas, Malaguti et Leblanc, Comptes rendus de l'acad. XXV. p. 781. Annalen der Chemie u. Pharmacie, LXIV, S. 329. Pharm. Centralbl. f. 1848, S. 95. Jahresber. von C. u. K. f. 1847/48, S. 551.

man das Natronsalz mit Phosphorsäure, wobei die Säure sich als eine leichte, ölige Schicht abscheidet.

Die Butteressigsäure besitzt im concentrirten Zustande den Geruch nach Essigsäure; sohald sie mit Wasser verdünnt wird, zeigt sich der widrige Schweifs- oder Käsegeruch der flüchtigen fetten Säuren; sie ist sehr leicht in Wasser löslich, siedet bei 140° und hat sonst dieselben Eigengenschaften wie die Metacetonsäure. Die Säure zersetzt sich im freien Zustande leicht in Essig- und Buttersäure; mit Kali neutralisirt und mit arseniger Säure erhitzt, zeigt sich ein dem Kakodyl ähnlicher Geruch.

Die Säure scheint sich nur bei Gährung von weinsaurem Kalk zu bilden; durch Gährung von rohem oder gereinigtem Weinstein wird nur Essigsäure erhalten. *Fe.*

Butteressigsaure Salze. Die butteressigsauren Salze zeigen in jeder Hinsicht die gröfste Aehnlichkeit mit den Salzen der Metacetonsäure; nach Nicklès krystallisirt aber aus einem Gemenge von essigsaurem und butteressigsaurem Silberoxyd (oder Natron) jedes Salz für sich, während bei einem Gemenge von essigsauren und metacetonsauren Salzen der genannten Basen sich Doppelsalze bilden, welche nur eine der Basen und die beiden Säuren enthalten. Ferner sind Gemenge von essigsaurem und metacetonsaurem Kupferoxyd (oder Baryt) unkrystallisirbar, während butteressigsaurer Baryt sich von essigsaurem Baryt durch Krystallisation leicht trennen lässt.

Bei der trockenen Destillation der butteressigsauren Salze bildet sich ein ölartiger neutraler Körper, der nicht näher untersucht ist.

Die Butteressigsäure wird durch Alkohol und Säure leicht ätherificirt, es zeigt sich ein obstartiger Geruch.

Butteressigsaurer Baryt: $BaO.C_6H_5O_3+HO$. Das Barytsalz krystallisirt in gut ausgebildeten Krystallen, die zum rhombischen System gehören (Nicklès), es löst sich leicht besonders in heifsem Wasser, sehr wenig in absolutem Weingeist; beim Erwärmen verliert es 1 Aeq. Wasser, aber erst bei 200° vollständig.

Butteressigsaures Bleioxyd. Das neutrale Bleisalz krystallisirt aus der sehr concentrirten Lösung bei starker Kälte schwierig in blumenkohlähnlichen Massen. Das Salz schmilzt in der Wärme, wobei sich auch Säure verflüchtigt, an feuchter Luft zerfliefst es.

Basisches butteressigsaures Bleioxyd bildet sich, wenn das vorige Salz mit Bleioxyd gekocht wird; das Salz krystallisirt etwas über 0° aus nicht zu concentrirten Lösungen sehr langsam in wasserhellen Octaëdern, welche 42 Proc. Krystallwasser enthalten. Die Krystalle verwittern an der Luft, sie schmelzen unter 19° in ihrem Krystallwasser, und lösen sich leicht in Weingeist. Aus sehr concentrirten Lösungen erhält man das Salz in Tafeln; dieselben bilden sich, wenn das octaëderische Salz einige Zeit geschmolzen wird, unter Ausdehnung. — Durch Versetzen der kochenden Lösung dieses Salzes mit etwas Ammoniak wird ein krystallinisches Pulver gefällt (Nöllner).

Butteressigsaures Kali. Das Kalisalz krystallisirt in dünnen Tafeln, die sehr leicht zerfliefsen.

Butteressigsaurer Kalk: $CaO.C_6H_5O_3$. Das krystallisirte

Salz verwittert an der Luft, es bildet seideglänzende Nadeln und ist in Wasser leicht löslich.

Butteressigsaures Kupferoxyd. Das Salz krystallisirt in dunkelblaugrünen Tafeln, es verliert bei 100° einen Theil seines Krystallwassers; bei höherer Temperatur wird es zersetzt, wobei sich ein Theil der Säure unzersetzt abscheidet.

Butteressigsaures Natron. Aus einer verdünnteren Lösung krystallisirt das Salz in zerfliefslichen Octaëdern; aus einer concentrirteren wird es als eine weifse, talgartige amorphe, oder als eine krystallinisch-strahlige Masse erhalten.

Butteressigsaures Quecksilberoxydul. Dieses Salz wird in atlasglänzenden Schuppen krystallisirt erhalten; es wird bei gewöhnlicher Temperatur unter Einfluss des Lichtes roth.

Butteressigsaures Silberoxyd: $AgO.C_6H_5O_3$. Eine siedende Lösung des Ammoniaksalzes wird mit einer siedenden Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, beim Erkalten scheidet sich das Salz in glänzenden Nadeln ab, ähnlich wie essigsaures Silberoxyd; es ist in Wasser schwer löslich.

Butteressigsaures Zinkoxyd. Dieses Salz ist in Wasser löslich, wird aber durch Kochen damit zersetzt. *Fe.*

Butterige Säure, — Butyralsäure —. Diesen Namen giebt Chancel der nicht näher untersuchten Säure, welche nach ihm entsteht, wenn Butyral mit Silberoxyd und Wasser gekocht wird, und von der er glaubt, dass sie vielleicht ein niedrigeres Oxyd des Radicals der Buttersäure enthalte. (S. Butyral, Verwandlungen durch Silberoxyd). *Fe.*

*Butterölsäure (s. Bd. I, S. 994). Gottlieb[1]) hat durch seine Untersuchung über Oelsäure (s. d. Art.) nachgewiesen, dass die Oelsäure der Butter durchaus identisch ist mit der Oelsäure von Mandelöl, Olivenöl und Gänsefett, und wahrscheinlich mit der Oelsäure aller flüssigen, nicht trocknenden Oele. Dass früher für die Butterölsäure eine andere Zusammensetzung gefunden ward, als für die Mandelölsäure u. s. w., lag darin, dass diese Säuren nicht im unveränderten Zustande, sondern gemengt mit Oxydationsproducten untersucht wurden. *Fe.*

*Buttersäure, — Butyrilsäure —. (S. Bd. I, S. 996.) Diese Säure findet sich öfters, und zwar im Thier- wie im Pflanzenreiche; überdies ist sie ein sehr häufiges Umsetzungsproduct von Pflanzen- wie Thierstoffen. Nach den Versuchen von Pelouze u. Gélis[2]) und Lerch[3]) ist die Formel ihres Hydrats unzweifelhaft: $HO.C_8H_7O_3$.

---

[1]) Annal. der Chemie u. Pharm. LVII., S. 38. Pharm. Centralbl. 1846. S. 323.

[2]) Pelouze u. Gélis, Compt. rend. de l'académ. XVI, p. 1262. — Annal. de chim. et de phys. [3] X, p. 436. — Annalen der Chemie und Pharm. XLVII, S. 241. — Journal für prakt. Chem. XXIX, S. 455. — Pharm. Centralbl. 1843, S. 519, 1844, S. 513. — Archiv für prakt. Pharm. VII, S. 385.

[3]) Lerch, Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. XLIX, S. 216. — Pharm. Centralbl. 1844, S. 289.

Rationelle Formel des Hydrats nach Kolbe: $HO.(C_6H_7)\frown C_2,O_3$.

Die Buttersäure findet sich, aufser in der Butter auch im Schweifse des Menschen, in mancher Magenflüssigkeit, in der ausgepressten Flüssigkeit von gehacktem Fleisch des Menschen und verschiedener Thiere[1]); sie findet sich unter den flüchtigen Säuren des Leberthrans[2]); man erhält sie ferner durch Destillation von Johannisbrod[3]), und aus alten Früchten des Seifenbaums (von *Sapinelus saponaria*), der in Westindien und Südamerika vorkommt; wahrscheinlich ist sie zuweilen auch in den Tamarindenfrüchten enthalten (*Gorup-Besanez*[4]). Auch das von *Achillea millefolium*, von *Tanacetum vulgare*, von *Arnica montana* und von *Rosa centifolia* abdestillirte Wasser riecht nach Buttersäure (Krämer[5]). Da viele flüchtige fette Säuren Aehnlichkeit im Geruch haben, und da sie häufig gemengt mit einander vorkommen, so ist der Geruch allein kein ausreichender Beweis für das Vorhandenseyn von Buttersäure, er kann höchstens die Vermuthung begründen; zum Beweis ist wenigstens die Atomgewichtsbestimmung eines oder einiger Salze erforderlich.

Die Buttersäure ist ein häufiges Umsetzungsproduct sehr verschiedenartiger organischer Substanzen. So hat man sie in der sauer gewordenen Milch des Kuhbaumes (*Palo de vaca*) gefunden, im gegohrnen Gurkensaft, im Sauerkraut neben Milchsäure[6]), im verdorbenen Getreide[7]), vielleicht auch in gebrauchter Gerberlohe[8]), wenn es hier nicht ein Gemenge von Propionsäure und Valeriansäure war[9]). Die Buttersäure ist in diesen Fällen das Product einer Gährung, welche, wenn man sie nach dem Product als eine besondere Art der Gährung bezeichnen will, Buttersäuregährung nennen kann. Rohrzucker, Traubenzucker, Milchzucker, Stärke, Gummi, Schleim und ähnliche Pflanzenstoffe gehen durch Gährung in Buttersäure über[10]), zuweilen unter nicht genau erkannten Bedingungen; hauptsächlich scheint die Gegenwart von Kreide, damit keine freie Säure entsteht, und als Ferment Caseïn oder alter Käse, wie sie im Handel sich finden, günstig zu wirken; die Gegenwart der Luft beschleunigt die Gährung, scheint aber nicht unerlässlich zu seyn. Diese Gährung erfordert eine Temperatur von 25 — 35°, es entwickelt sich Kohlensäure und meistens reichlich Wasserstoff. Man erhält daher Buttersäure, wenn man Zuckerlösungen, Stärkekleister, ge-

---

[1]) Scheerer, Annalen der Chemie und Pharm. LXIX, S. 196. — Pharm. Centralbl. 1849, S. 381. — Jahresber. von L. u. K. für 1849, S. 531.

[2]) de Jongh, Pharm. Centralbl. 1843, S. 696. — Wagner, Journ. für praktische Chem. Bd. XLVI, S. 155. — Jahresber. von L. u. K. für 1849, S. 435.

[3]) Redtenbacher, Annalen der Chemie und Pharm. Bd. LVII, S. 177. — Pharm. Centralbl. 1846, S. 269.

[4]) Gorup-Besanez, Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. LXIX, S. 369. — Journal für prakt. Chemie, Bd. XLVI, S. 151. — Jahresber. von L. u. K. für 1847/48, S. 545.

[5]) Krämer, Archiv für Pharmacie, [2] Bd. LIV, S. 9.

[6]) Marchand, Journal für prakt. Chemie Bd. XXI, S. 43; Bd. XXXII, S. 506. — Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 293. — Pharm. Centralbl. 1844, S. 670.

[7]) L. Bonaparte, Comptes rendus de l'acad. T. XXI, p. 1076. — Pharm. Centralbl. 1845, S. 927.

[8]) Chautard, Journ. de pharm. et chim. [3] T. VII, p. 455. — Pharm. Centralbl. 1845, S. 877. — Journ. für prakt. Chemie Bd. XXXVI, S. 43.

[9]) Chautard et Dessaignes, Journ. de pharm. et chim. [3] T. XIII, pag. 244. Journal für prakt. Chemie Bd. XLV, S. 49. — Pharm. Centralblatt für 1848, S. 496.

[10]) Döpping u. Struve, Annalen der Chemie und Pharm. Bd. XLI, S. 275. — Böhme, Journal für prakt. Chemie Bd. XLI, S. 278. — Annalen der Chemie und Pharm. Bd. LXIV, S. 328. — Jahresber. von L. u. K. 1847/48, S. 545.

kochte und zerriebene Kartoffeln, Kartoffelkleie und ähnliche Stoffe mit Zusatz von Wasser, Kreide und einem Ferment (Käse oder Fibrin), oder wenn man Mehl von Bohnen, Erbsen, Linsen und Getreide, oder wenn man Eibischwurzel, Lilienzwiebel, Quittenkerne u. dgl. für sich unter Wasser bei 25—30° gähren lässt [1]).

Häufig geht hier der Bildung von Buttersäure die von Milchsäure voraus. — Ueberlässt man äpfelsauren Kalk einer sehr stürmischen Gährung, so bildet sich neben Bernsteinsäure, und vielleicht auch durch Zersetzung derselben, Buttersäure (vgl. Art. „Bernsteinsäure" im Suppl.). Die oben erwähnten sogenannten Kohlenhydrate enthalten nach Aufnahme der Elemente von Wasser, oder für sich schon (wie Traubenzucker $= C_{12} H_{12} O_{12}$) die Elemente von Buttersäurehydrat ($HO . C_8 H_7 O_3$), Kohlensäure ($4 CO_2$) und Wasserstoff ($4 H$).

Auch stickstoffhaltige Thier- und Pflanzenstoffe erzeugen durch Fäulniss Buttersäure; so bildet feuchtes Fibrin im Sommer schnell Buttersäure und essigsaures Ammoniak [2]), Thiercaseïn, unter Wasser faulend, liefert valerian- und buttersaures Ammoniak, die sich daher in reichlicher Menge im Limburger und ähnlichen Käsesorten finden [3]).

Die Buttersäure bildet sich ferner bei der trockenen Destillation von Oelsäure neben andern flüchtigen fetten Säuren [4]); vielleicht auch beim Verseifen von reinem Stearin mit Kalihydrat; man erhält sie in gröfserer Menge neben vielen der flüchtigen Säuren, deren Hydrat die Zusammensetzung $C_n H_n O_4$ haben, durch Oxydation der Oelsäure mittelst kochender starker Salpetersäure [5]). Aehnlich verhalten sich die flüchtigeren Brenzöle von Rüböl, das Terpentinöl [6]), und das Maynas-Harz (von *Calophyllum*) [7]); durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure erhält daraus man Buttersäure, aber immer neben andern flüchtigen Säuren.

Wird Caseïn, Fibrin, Albumin oder Thierleim mit Braunstein und Schwefelsäure, oder mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure destillirt, so findet man im Destillat auch Buttersäure, freilich neben vielen andern sauren und neutralen Körpern. Diese Säure bildet sich ebenfalls bei der Oxydation von Pflanzenfibrin durch Kochen mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure [8]), so wie auf trockenem Wege: durch

---

[1]) Erdmann und Marchand, Journ. für prakt. Chem. XXIX, S. 465. — Pharm. Centralbl. 1843, S. 719. — Scharling, Annalen d. Chemie u. Pharm. Bd. XLIX, S. 313. — Pharm. Centralbl. 1844, S. 543. — Larocque, Journ. de pharm. et de chim. 1844, Novbr. pag. 349. — Pharm. Centralbl. 1845, S. 218. — Schubert, Journal für prakt. Chem. XXXIII, S. 256; XXXVI, S. 47. — Schulze, Archiv für Pharm. [2] Bd. LVII, S. 272. — Jahresber. von L. u. K. für 1849, S. 326.

[2]) Wurtz, Annal. de Chimie et Phys. [3] T. XI, pag. 253. — Annal. d. Chem. und Pharm. LII, S. 291. — Compt. rend. XVIII, p. 704. — Pharm. Centralbl. f. 1844, S. 495.

[3]) Iljenko und Laskowski, Annalen der Chemie und Pharm. LV. S. 78. — Iljenko, Annal. d. Chemie u. Pharmacie, LXIII, S. 268. — Pharm. Centralbl. 1848.

[4]) Gottlieb, Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. LVII, S. 33. — Pharm. Centralbl. 1846, S. 341.

[5]) Redtenbacher, Annal. der Chemie und Pharm. Bd. LIX, S. 41. — Pharm. Centralbl. 1847, S. 19.

[6]) Schneider, Wiener Acad. Bericht 1849, Mai S. 307; u. Novbr. 337. — Chem. Gaz. 1844, pag. 344. — Annalen der Chem. u. Pharm. LXX, S. 107. — Pharm. Centralbl. für 1849, S. 473 u. 484.

[7]) Lewy, Annal. de chim. et phys. [3] T. X, pag. 283.

[8]) Guckelberger, Annalen der Chemie und Pharm. Bd. LXIV, S. 39. — Pharm. Centralbl. für 1848, S. 37 u. 53. — Chem. Gaz. 1848, p. 89 und 114. — Jahres-

trockene Destillation von Tabacksblättern, oder wenn man Thiercaseïn mit gleichen Theilen Kalihydrat längere Zeit schmilzt, wobei zugleich Baldriansäure entsteht[1]). Durch einfache Oxydation bildet sie sich endlich bei der Einwirkung kochender rauchender Salpetersäure auf Valyl ($C_8H_9$), wobei gleichzeitig wahrscheinlich eine Nitrobuttersäure ($HO.C_8\left\{\begin{matrix}H_8\\NO_4\end{matrix}\right.O_3$) entsteht[2]); nach Chancel's noch zu bestätigender Angabe bildet sich ferner Buttersäure durch Oxydation des Butyrals (s. d. Art.) mittelst rauchender Schwefelsäure[3]).

Zur Gewinnung der Buttersäure ist die Abscheidung derselben aus den fetten Säuren der Butter (s. Bd. I, S. 996, und Lerch: Annalen der Chem. u. Pharm. LXIX, S. 216) umständlich und kostspielig, und das Präparat schwieriger rein zu erhalten. In jeder Hinsicht vortheilhafter ist die Gewinnung der Buttersäure aus dem Johannisbrod[4]) oder durch Gährung von Rohrzucker[5]).

Man destillirt das klein geschnittene Johannisbrod, welches mit Wasser übergossen ist, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt sind, so lange das Destillat noch sauer reagirt (Redtenbacher). Vortheilhafter ist es, nach Marsson, wenn man 4 Kilogramm zerstofsenes Johannisbrod, von dem man die Samen absieben kann, mit 10 Litre Wasser übergiefst, $^3/_4$ Kilogramm Kreide zusetzt und das Gemenge etwa 3 Wochen bei einer Temperatur von 30—40° stehen lässt. Die ganze Masse wird nun mit Wasser verdünnt und aufgekocht, darauf mit $^3/_4$ Kilogramm Schwefelsäure, die zuvor auch mit etwas Wasser verdünnt ist, gemischt, und alsdann destillirt, so lange das Destillat noch merkbar sauer reagirt. Das saure Destillat wird dann mit kohlensaurem Natron gesättigt, die neutrale Lösung durch Eindampfen concentrirt, und die concentrirte Lösung mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt (auf 3 Theile verbrauchtes krystallisirtes kohlensaures Natron 2 Theile concentrirte Schwefelsäure), worauf sich unreine Säure abscheidet, zum Theil in der Lösung von saurem schwefelsauren Natron gelöst bleibt. Man sammelt und reinigt diese Säure weiter wie unten angeführt wird.

Um Zucker durch Gährung in Buttersäure zu verwandeln, ist die nachstehende Vorschrift sehr passend: man löst 6 Kilogramm Rohrzucker in 26 Litre Wasser, dem man 30 Gramm Weinsäure zusetzt, und lässt die Flüssigkeit einige Tage stehen. Man vertheilt dann $^1/_4$ Kilogramm stinkenden alten Käse in 8 Litre abgerahmter geronnener saurer Milch, setzt die

---

bericht von L. u. K. für 1847/48, S. 847. — Keller, Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. LXXII, S. 24. — Pharm. Centralbl. 1850, S. 106. — Jahresbericht von L. u. K. 1849, S. 510.

[1]) Zeise, Annalen der Chem. und Pharm. Bd. XLVII, S. 215. — Liebig, Annalen der Chemie und Pharm. Bd. LVII, S. 127.

[2]) Kolbe, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LXIX, S. 257. — Chem. Soc. Quart. Journ. II, pag. 157. — Pharm. Centralbl. 1849, S. 325. — Journ. de pharm. et de chim. [3] T. XVI, pag. 385.

[3]) Chancel, Annales de chim. et phys. [3] T. XII, p. 146. — Journ. de pharm. et de chim. [3] T. VII, p. 113. — Annalen der Chemie und Pharm. Bd. LII, S. 300.

[4]) Redtenbacher, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LVII, S. 177. — Pharmac. Centralbl. für 1846, S. 269. — Marsson, Archiv der Pharm. [2] Bd. XLVIII, S. 298. — Pharm. Centralbl. 1847, S. 309 und 1848, S. 720.

[5]) Pelouze und Gélis, Annales de chim. et phys. [3] T. X, pag. 436. — Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XLVII, S. 241. — Bensch, Annalen der Chemie und Pharm. Bd. LXI, S. 177. — Pharm. Centralbl. 1847, S. 405. — Jahresbericht von L. u. K. für 1847/48, S. 554.

Mischung zu der Zuckerlösung und fügt noch 3 Kilogramm Schlemmkreide hinzu. Nun lässt man die Flüssigkeit an einem warmen Ort 5—6 Wochen stehen, so dass sie eine möglichst gleichförmige Temperatur von 30—35° behält; man rührt die Masse öfters um, und ersetzt von Zeit zu Zeit das verdunstete Wasser. Zuerst wird die Masse schleimig, dann gesteht sie zu einem steifen Brei von milchsaurem Kalk; sobald sie wieder dünnflüssig geworden ist, und alle Gasentwickelung (Kohlensäure und Wasserstoff) aufgehört hat, ist die Gährung beendigt. Die gegohrne Masse wird dann mit einem gleichen Gewichte Wasser verdünnt, mit der Lösung von 8 Kilogramm krystallisirtem kohlensauren Natron versetzt, das Filtrat auf 10 Kilogramm eingedampft, und mit $5^1/_2$ Kilogramm Schwefelsäure, welche mit $5^1/_2$ Kilogramm Wasser vermischt war, versetzt. Es bilden sich sogleich zwei Schichten, oben sammelt sich eine bräunlich gefärbte, ölige Schicht von unreiner Buttersäure, unten scheidet sich eine Lösung von saurem schwefelsauren Natron ab, welche letztere noch Buttersäure enthält, und daher für sich destillirt wird. Das Destillat wird wieder mit kohlensaurem Natron gesättigt und eingedampft, darauf mit Schwefelsäure versetzt, und die abgeschiedene ölige Buttersäure der früheren beigemengt. Um die so erhaltene rohe Säure zu rectificiren, wird ihr zuerst etwa $^1/_{16}$ ihres Gewichts Schwefelsäure zugesetzt; dadurch wird die Abscheidung von neutralem schwefelsauren Natron verhindert, was beim Kochen starkes Stofsen verursachen würde. Die rectificirte Buttersäure wird dann mit Chlorcalcium gesättigt, und nochmals destillirt. Zuerst geht wasserhaltige Buttersäure über, mit einer Spur Salzsäure, dann kommt reine concentrirte Säure und in der Retorte bleibt etwas braun gefärbte Buttersäure mit Chlorcalcium. — (Bensch.)

Die Ausbeute an Buttersäure ist nach verschiedenen Angaben sehr verschieden: Redtenbacher erhielt aus Johannisbrod durch Destillation mit wenig Schwefelsäure 0,66 Proc.; Doebereiner erhielt daraus durch Destillation ohne Schwefelsäure nur 0,05 Proc.; Marsson gewann aus dem Johannisbrod nach der Gährung $7^1/_2$ Proc. reiner concentrirter und gegen 6 Proc. unreiner, etwas wasserhaltender Säure; Bensch erhielt nach der angegebenen Vorschrift nahe 30 Proc. vom Gewicht des Rohrzuckers reine concentrirte Buttersäure.

Die Buttersäure ist wasserhell, dünnflüssig, sie hat bei 0° ein specif. Gew. = 0,988; bei 20° = 0,9739, ihre specifische Wärme ist zwischen 45° und 21°:0,503 (Kopp). Ihr Siedepunkt liegt nach Pelouze und Gélis bei 164°, nach Kopp bei 157°; die latente Wärme des Dampfes ist 114,9 (Person). Die Buttersäure bleibt bei —20° noch flüssig, krystallisirt aber, durch feste Kohlensäure und Aether erkältet, in wasserhellen Blättchen. Die concentrirte Säure zerstört die Haut wie die Mineralsäuren, sie lässt sich in jedem Verhältniss mit Wasser, Holzgeist und Alkohol mischen; sie wird aus der wässerigen Lösung durch concentrirte Säuren und durch leichtlösliche Salze in Form eines dünnflüssigen Oels abgeschieden. Die reine Buttersäure löst Fette und fette Oele.

Verwandlungen der Buttersäure. 1) Durch den elektrischen Strom wird Buttersäure, analog der Valeriansäure zersetzt, es bildet sich dabei Kohlensäure und ein flüchtiges Oel: $C_6H_7$ [1]), nach Kolbe der Paarling in der Buttersäure.

---

[1]) Kolbe, Annalen der Chemie und Pharm. Bd. LXIV, S. 341. — Philosoph. Magaz. Nov. 1847, p. 348. — Journal für prakt. Chem. Bd. XLII, S. 313.

2) Bei Zutritt der Luft oxydirt sich die Buttersäure, namentlich bei höherer Temperatur.

3) Chlor[1]) wird von Buttersäure in grofser Menge und rasch unter Zersetzung absorbirt. Leitet man trockenes Chlorgas im hellen Sonnenlichte in einen Liebig'schen Kaliapparat, der mit Buttersäure gefüllt ist, so bildet sich Salzsäure und zuerst eine schwere zähe Flüssigkeit, die Bichlorbuttersäure: $HO.C_8\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl_2\end{matrix}\right\}O_3$. Lässt man das Chlor im Sonnenlichte hierauf lange Zeit noch weiter einwirken, so bildet sich wieder Salzsäure und krystallinische Quadrichlorbuttersäure: $HO.C_8\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_4\end{matrix}\right\}O_3$. Bringt man einige Tropfen Buttersäure im Sonnenlicht in einen Ballon mit trockenem Chlorgas, so entsteht Salzsäure, eine zähe gelbe Flüssigkeit und Oxalsäure, welche die Wände des Ballons krystallinisch überzieht.

Die Bichlorbuttersäure ist eine farblose, zähe Flüssigkeit, schwerer als Wasser, im Geruch der Buttersäure ähnlich; sie ist in Wasser unlöslich, löst sich in jedem Verhältnisse in Weingeist, sie brennt mit grüner Flamme unter Verbreitung von Salzsäure; mit Kali, Natron und Ammoniak giebt sie leicht lösliche Salze, deren Lösungen durch salpetersaures Silberoxyd gefällt werden. Das bichlorbuttersaure Aethyloxyd: $C_4H_5O, C_8\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl_2\end{matrix}\right\}O_3$ entsteht sogleich und scheidet sich als eine ölige Flüssigkeit ab, wenn eine Lösung von Bichlorbuttersäure in Weingeist mit Schwefelsäure versetzt wird; der Aether kann durch Waschen mit Wasser und Destillation gereinigt werden.

Die Quadrichlorbuttersäure bildet eine weifse feste Masse, die durch Pressen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Die reine Säure krystallisirt in weifsen schiefen rhombischen Säulen, dem Geruch der Buttersäure ähnlich; sie schmilzt bei 140°, und destillirt bei höherer Temperatur unzersetzt. Sie löst sich nicht im Wasser, leicht in Weingeist oder Aether; ihr Kalisalz ist löslich, es wird durch salpetersaures Silberoxyd gefällt.

Wird Quadrichlorbuttersäure, in Alkohol gelöst, mit Schwefelsäure gemengt, so bildet sich eine Krystallmasse, welche sich beim Erwärmen in zwei Flüssigkeiten scheidet, die schwerere ist wahrscheinlich der Aether der Quadrichlorbuttersäure; derselbe hat Aehnlichkeit mit dem Aether der Buttersäure und der Bichlorbuttersäure.

4) Wird Brom zu mit Kali gesättigter Buttersäure gesetzt, die eingetrocknete Salzmasse dann mit Weingeist gelöst und mit Schwefelsäure das Kali abgeschieden, so bildet sich eine der Buttersäure ähnliche, aber schwächer riechende Substanz, die jedoch nicht Buttersäure zu seyn scheint[2]).

5) Jod wirkt äufserst schwierig auf Buttersäure ein; es löst sich darin, beim Erkalten scheidet es sich jedoch fast vollständig wieder ab; es bildet sich hierbei nur eine Spur von Jodwasserstoff.

---

[1]) Pelouze et Gélis, Annales de chim. et phys. [3] T. X, pag. 449.
[2]) Cahours, Annales de Chimie et de Phys. [3] T. XIX, pag. 507.

6) Salpetersäure und Jodsäure lösen die Buttersäure in der Kälte ohne Zersetzung, wie es scheint. Durch lange Zeit fortgesetztes Kochen mit starker Salpetersäure von 1,40 spec. Gewicht wird die Buttersäure zu Bernsteinsäure oxydirt [1]).

7) Schwefelsäure löst in der Kälte die Buttersäure ohne Zersetzung auf, beim Erwärmen schwärzt sich die Lösung, und es entwickelt sich schwefelige Säure; der gröfste Theil der Buttersäure destillirt jedoch unverändert über.

8) Das Phosphorperchlorid zersetzt die Buttersäure, es bildet sich Phosphoroxychlorid, und wahrscheinlich ein Butyrylchlorid, welches aber noch nicht isolirt ist [2]).

9) Wird arsenige Säure mit einem gleichen Gewicht buttersaurem Kali destillirt, so bilden sich stinkende Gase, und man erhält ein Destillat, welches aus einer leichteren, farblosen, sauren Flüssigkeit besteht, unter der sich eine von Arsen fast schwarze, schwere und nicht saure Flüssigkeit befindet, welche letztere sich nicht mit der leichteren mischt, und einen dem Kakodyloxyd ähnlichen Geruch hat. — Wird das ganze Destillat mit Wasser und Bittererde geschüttelt und damit destillirt, so geht mit dem Wasser ein ölartiger Körper von kadodylähnlichem Geruch über, der Arsen enthält, sich entzünden lässt, und sich an der Luft braun färbt. Das neben diesem Oel erhaltene wässerige Destillat giebt mit Quecksilberchlorid einen dicken weifsen Niederschlag, und verliert dabei seinen Geruch. Das Quecksilbersalz löst sich beim Erwärmen und krystallisirt beim Erkalten. Wird das wässerige Quecksilbersalz mit Zink und Salzsäure zusammengebracht, so bildet der Wasserstoff in Berührung mit der Luft dicke weifse Dämpfe, und setzt an kalten Körpern eine orangefarbene Substanz ab. — Wird das Gemenge destillirt, so geht ein öliger, farbloser Körper von höchst unangenehmem Geruch über, der an der Luft raucht, sich aber nicht entzündet [3]). *Fe.*

**Buttersaure Salze.** Die buttersauren Salze entstehen leicht beim Sättigen der Basen oder ihrer kohlensauren Salze mit Buttersäure. Sie sind im trockenen Zustande geruchlos, feucht riechen sie dagegen nach Buttersäure. Sie sind krystallisirbar, in Wasser und meist auch in Alkohol löslich. Auf Wasser geworfen, zeigen viele buttersauren Salze, ehe sie sich lösen, eine rotirende Bewegung, ähnlich wie Kampfer. Aus der concentrirten wässerigen Lösung eines buttersauren Salzes scheidet sich bei Zusatz von Schwefelsäure die Buttersäure als eine leichte, ölige Schicht aus. Die buttersauren Salze werden durch Essigsäure oder Valeriansäure vollständig zersetzt; damit destillirt, geht Buttersäure fort. In einem Gemenge von Valeriansäure und Buttersäure wird bei Zusatz von kohlensaurem Natron zuerst nur die Valeriansäure gebunden, und erst wenn diese vollständig gesättigt ist, verbindet sich auch die Buttersäure mit der Basis. Wird Buttersäure mit neutralem essigsauren Kali versetzt, so geht bei der Destillation des Gemenges reine

---

[1]) Dessaignes, Comptes rendus, XXX, pag 50, Annalen der Chemie u. Pharm. LXXIV, S. 364. — Journal f. prakt. Chemie, XLIX, S. 405.

[2]) Cahours, Compt. rendus de l'acad. XXV, pag. 724.

[3]) Wöhler, Annalen der Chemie und Ph. LXVIII, S. 127. — Journal für prakt. Chemie XLVI, S. 443. — Pharm. Centralbl. f. 1849, pag. 156.

Buttersäure über, während buttersaures Kali, gemengt mit saurem essigsauren Kali, zurückbleibt. Wird Buttersäure, mit saurem essigsauren Kali versetzt, destillirt, so geht alle Buttersäure rein über, und im Rückstand befindet sich nur saures essigsaures Kali (Liebig[1]).

Bei höherer Temperatur werden alle buttersauren Salze zersetzt.

Buttersaures Aethyloxyd: $C_4 H_5 O . C_8 H_7 O_3$. Die Buttersäure geht sehr leicht in die Aethyloxydverbindung über, selbst wenn keine Mineralsäure zugegen ist, die Aetherbildung erfolgt aber fast augenblicklich bei Gegenwart von Schwefelsäure. Um Buttersäureäther darzustellen, löst man 2 Theile Buttersäure in dem gleichen Gewichte starken Alkohols, und setzt dem Gemenge 1 Gewichtstheil Schwefelsäure zu; die Flüssigkeit erhitzt sich, und es scheidet sich sogleich der Aether ab, doch mufs man das Gemenge noch kurze Zeit auf dem Wasserbad bis etwa 80° erwärmen, um alle Säure zu ätherificiren. Der auf der Flüssigkeit schwimmende Aether wird abgenommen, durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser abgewaschen, zuletzt mit etwas Chlorcalcium und Kreide geschüttelt, dann über Chlorcalcium getrocknet und destillirt.

Das buttersaure Aethyloxyd ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, obstartigem Geruch (nach Ananas), bei 0° von 0,904 specif. Gewicht (Kopp), oder 0,902 (Pierre); 100 Volum. desselben von 0° dehnen sich, bis 100° erwärmt, auf 114,11 Volum aus. Dieser Aether siedet bei 115° (Kopp), bei 110° (Pelouze und Gélis). Sein Gas hat ein specif. Gewicht = 4,02. Er löst sich kaum in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol oder Holzgeist; durch wässeriges Kali wird er selbst beim Kochen nur langsam zersetzt, Ammoniak verwandelt ihn in Butyramid und Alhohol. Er wird zuweilen benutzt zur Fabrikation von künstlichem Rum, um diesem das Aroma des echten Rums zu geben.

Buttersaures Ammoniak. Die Buttersäure absorbirt leicht Ammoniakgas, es bilden sich zuerst Krystalle, bei weiterer Einwirkung werden diese flüssig, krystallisiren aber später wieder; sie löst sich auch leicht in wässerigem Ammoniak. — Das Ammoniaksalz ist sehr zerfliefslich. Durch wasserfreie Phosphorsäure wird ihm Sauerstoff und Wasserstoff entzogen, und Butyronitril (s. d. Art.) gebildet.

Buttersaurer Baryt wird leicht erhalten durch Sättigen von Buttersäure mit Barytwasser; dieses Salz ist viel leichter in Wasser löslich, als die Barytsalze von Capryl-, Caprin- und Capronsäure, und krystallisirt daher aus einer Lösung, welche die genannten Salze enthält, erst nach diesen. — Hierauf gründete Chevreul sein Verfahren, die genannten fetten Säuren von einander zu trennen und einzeln darzustellen. Der buttersaure Baryt krystallisirt aus der Lösung zuweilen wasserfrei, zuweilen mit verschiedenem Wassergehalt unter noch nicht gehörig festgestellten Bedingungen.

a) $BaO . C_8 H_7 O_3$. Dieses Salz krystallisirt aus der der Sonne ausgesetzten Lösung mitunter in perlmutterglänzenden Blättchen oder biegsamen platten Säulen, zuweilen in harten körnigen Rinden, welche letzte-

---

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. LXXI, S. 355. — Pharm. Centralbl. f. 1850, S. 107.

ren Krystalle durch öfteres Umkrystallisiren in die ersteren verwandelt werden. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 100° nicht, und nimmt auch bei dieser Temperatur nicht an Gewicht ab (Lerch).

b) $BaO.C_8H_7O_3 + 2HO$. Dieses Salz krystallisirt aus einer heifsen concentrirten Lösung, es schmilzt nicht bei 100° (Chancel).

c) $BaO.C_8H_7O_3 + 4HO$ krystallisirt beim Verdampfen an der Luft in abgeplatteten biegsamen Säulen von Fettglanz; es schmilzt etwas unter 100°, ohne an Gewicht zu verlieren. Es löst sich in 2,77 Theilen Wasser von 10°, und in 400 Theilen absolutem Weingeist von 5°.

Aus einer Lösung von buttersaurem Baryt fällt Kohlensäure eine geringe Menge Baryt. — In höherer Temperatur wird das Salz unter Bildung von kohlensaurem Baryt und Butyron zerlegt.

Buttersaures Bleioxyd: $PbO.C_8H_7O_3$. Bleioxyd wird in überschüssiger wässeriger Buttersäure gelöst, und die Lösung im Vacuum abgedampft, wobei das Salz in feinen Nadeln krystallisirt. Oder man setzt Buttersäure zu einer concentrirten Lösung von Bleizucker; es scheidet sich dann das buttersaure Salz als ein farbloses schweres Oel aus, das erst nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt; durch Abwaschen mit wenig kaltem Wasser wird es gereinigt.

Ein basisches Bleisalz, wohl $3PbO.C_8H_7O_3$, bildet sich, als weifser Niederschlag, wenn wässerige Buttersäure mit überschüssigem Bleioxyd digerirt, oder wenn Bleiessig mit buttersauren Alkalien gefällt wird. Das Salz ist schwer löslich in Wasser, die Lösung wird durch die Kohlensäure der Luft getrübt.

Buttersaures Eisenoxyd. Eisen, in Berührung mit wässeriger Buttersäure, oxydirt sich an der Luft, es bildet sich eine rothe Lösung, aus der Wasser basisches Oxydsalz fällt, welches in viel Wasser sich wieder auflöst.

Buttersaures Kali: $KO.C_8H_7O_3$. Eine Lösung von kohlensaurem Kali mit wässeriger Buttersäure neutralisirt, giebt bei + 25° bis 30° abgedampft, eine blumenkohlähnliche Salzmasse von süfslichem und butterartigem Geschmack. Dieses neutrale Salz ist sehr zerfliefslich, in $^4/_3$ seines Gewichtes Wasser löslich. — Es scheint auch ein saures Kalisalz zu existiren, welches bis jetzt aber nicht im trockenen Zustande dargestellt ist.

Buttersaurer Kalk: $CaO.C_8H_7O_3$. Das Salz wird dargestellt durch Sättigen von Kalkwasser mit überschüssiger Buttersäure und Abdampfen der Lösung. Die wasserhaltenden Krystalle, durchsichtige feine Nadeln, verlieren leicht und vollständig ihr Krystallwasser; sie sind schon in ungefähr 5 Theilen kaltem Wasser löslich; ihre Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur sehr ab, so zwar, dass aus einer kalt gesättigten Lösung beim Erhitzen bis zum Sieden das Salz fast vollständig abgeschieden wird. — In höherer Temperatur wird das Kalksalz zersetzt, unter Bildung von Butyron.

Buttersaurer Kalk-Baryt. Werden die wässerigen Lösungen von 2 Theilen buttersaurem Kalk und 3 Theilen buttersaurem Baryt gemengt, so krystallisirt daraus beim freiwilligen Verdampfen ein Salz in Octaëdern, das sich in etwa 4 Theilen Wasser von 18° löst. Dasselbe enthält wahrscheinlich gleiche Aequivalente Kalk und Baryt.

Buttersaures Kupferoxyd: $CuO.C_8H_7O_3+2HO$. (Pelouze und Gélis); $CuO.C_8H_7O_3+HO$ (Lies). — Das Kupfersalz fällt nieder, wenn eine nicht zu verdünnte Kupferoxyd-Lösung mit buttersaurem Kali oder Natron gefällt wird; aus essigsaurem Kupferoxyd erhält man dieses Salz auch bei Zusatz von freier Buttersäure sogleich. Der blaugrüne Niederschlag ist in kochendem Wasser löslich, noch löslicher in Alkohol; beim Erkalten scheidet es sich in kleinen Krystallen, schiefen rhombischen Säulen, ab. (Nach Lies ist das Salz isomorph mit dem krystallisirten essigsauren Kupferoxyd.) Durch Kochen mit Wasser wird das Salz zersetzt, mit den Wasserdämpfen entweicht Buttersäure, und es bleibt bei wiederholten Destillationen reines Kupferoxyd zurück. Das neutrale Salz verliert bei 100° nur 1 Aeq. Wasser, das andere Aeq. noch nicht bei 200°; langsam bis 245°—250° erhitzt, wird das buttersaure Kupferoxyd vollständig zersetzt, der gröfste Theil der Buttersäure destillirt als Hydrat unzersetzt über (60 Proc. des Kupfersalzes), es entwickelt sich etwas Kohlensäure und Kohlenwasserstoff, und metallisches Kupfer, fein vertheilt und mit Kohle gemengt, bleibt zurück (31 Proc. vom Kupfersalz).

Wird buttersaures Kupferoxyd rasch und stark erhitzt, so bildet sich neben andern Producten ein nicht näher untersuchter weifser, krystallinischer Körper, dessen Lösung in Alkohol farblos ist, sich beim Kochen aber dunkelgrün färbt, unter Absatz von metallischem Kupfer, und der demnach eine Kupferoxydulverbindung ist (Chancel)[1]).

Butterssaure Magnesia: $MgO.C_8H_7O_3+5HO$. Die buttersaure Magnesia krystallisirt aus der wässerigen Lösung in weifsen, fettartig glänzenden Blättchen, der Borsäure ähnlich. Die Krystalle auf Wasser gebracht, rotiren, und lösen sich leicht auf. Sie verlieren beim Erhitzen das Krystallwasser.

Buttersaures Methyloxyd: $C_2H_3O.C_8H_7O_3$. Es entsteht sogleich beim Mengen von 2 Thln. Buttersäure mit 2 Thln. Holzgeist und 1 Theil Schwefelsäure; man erwärmt das Gemenge etwa bis auf 50°, und reinigt die leichtere Schicht, wie es beim buttersauren Aethyloxyd angegeben ist. Das buttersaure Methyloxyd ist eine farblose Flüssigkeit von 0,92 specif. Gewicht (nach Kopp, nach Pierre von 1,02 specif. Gewicht), riecht holzgeistartig, dabei zugleich etwas obstartig, nicht so angenehm wie die Aethylverbindung. Von 0°—90° erwärmt, dehnen sich 100 Vol. des Aethers auf 129,44 Vol. aus. Seine specif. Wärme ist 0,487 zwischen 45° und 21° (Kopp). Es siedet bei 102° (Pelouze, Gélis, Pierre), bei 96° (Kopp). Das Gas hat ein specif. Gewicht von 3,5. Die latente Wärme des Dampfes ist (nach Person) 87. Dieser Körper löst sich nur wenig in Wasser, in jedem Verhältniss in Weingeist oder Holzgeist.

Buttersaures Natron: $NaO.C_8H_7O_3$ verhält sich ganz wie das Kalisalz, nur ist es nicht so zerfliefslich.

Buttersaures Quecksilberoxydul. Buttersaures Kali oder Natron fällt aus salpetersaurem Quecksilberoxydul weifse glänzende, dem essigsauren Quecksilberoxydul ähnliche Blättchen von buttersaurem Quecksilberoxydul.

---

[1] Comptes rendus de l'acad. T. XXII, p. 498. — Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. LX, S. 319.

Buttersaures Silberoxyd: $AgO . C_8 H_7 O_3$. Salpetersaures Silberoxyd wird mit einer nicht zu verdünnten Lösung von buttersaurem Alkali gefällt, und der Niederschlag mit ganz kaltem Wasser etwas abgewaschen. Wird eine sehr verdünnte Lösung von buttersaurem Alkali mit Silberlösung versetzt, so entsteht nur eine Trübung; beim Verdampfen der Lösung an der Luft scheidet sich das buttersaure Silberoxyd in dendritenförmigen Krystallen ab. Es ist in Wasser schwer löslich, ähnlich wie essigsaures Silberoxyd.

Buttersaurer Strontian: $SrO . C_8 H_7 O_3$. Das durch Sättigen der Buttersäure mit Strontian erhaltene Salz krystallisirt erst aus der concentrirten Lösung; es ist dem Barytsalz ähnlich, und löst sich bei 4° in 3 Thln. Wasser.

Buttersaures Zinkoxyd: $ZnO . C_8 H_7 O_3$. Das Salz wird leicht dargestellt durch Auflösen von reinem oder kohlensaurem Zinkoxyd in wässeriger Buttersäure. Beim Verdampfen der Lösung krystallisirt es in perlmutterglänzenden Blättchen, die Krystallwasser enthalten, und unter 100° schmelzen. Bei 100° getrocknet, werden sie wasserfrei, das wasserfreie Salz schmilzt erst bei 140°. — Das Zinksalz ist in Wasser und Weingeist schwierig löslich; beim Kochen mit Wasser entweicht Buttersäure, indem sich zugleich ein basisches Zinksalz bildet. *Fe.*

Butyl nennt Kolbe das flüchtige Oel ($C_6 H_7$), welches bei der Elektrolyse des buttersauren Kalis erhalten wird, ähnlich wie das Valyl durch Elektrolyse des valeriansauren Kalis. — Wird Butylen synonym mit Valylen (s. Supplem. S. 570) genommen, so müsste Butyl auch eigentlich gleichbedeutend mit Valyl seyn. *Fe.*

## Butylamin, syn. mit Valylamin.

## Butylen, syn. mit Valylen.

Butyral. Unter diesem Namen beschrieb Chancel zuerst ein Product, welches er bei der trockenen Destillation des buttersauren Kalks erhielt, und welches die Zusammensetzung des Aldehyds der Buttersäure hat. Guckelberger erhielt einen Körper von gleicher Zusammensetzung bei der Oxydation von verschiedenen Thiersubstanzen mit Braunstein und Schwefelsäure; Guckelberger's Butyral zeigt nun die für die aldehydartigen Körper charakteristischen Reactionen gegen Ammoniak und Kali, und geht durch Oxydation unzweifelhaft in Buttersäure über, welche Eigenschaften dem Butyral Chancel's zum Theil fehlen, zum Theil wenigstens nicht unzweifelhaft nachgewiesen sind. Beide Körper sind vielleicht isomer, keinenfalls können sie als identisch bezeichnet werden, und sind daher getrennt zu halten. Da der Name Butyral nicht nothwendig einen eigentlichen Aldehyd bedeutet (z. B. Acetal), so ist diese Bezeichnung im Nachstehenden für den von Chancel entdeckten Körper beibehalten, dagegen ist das wirkliche Aldehyd der Buttersäure von Guckelberger als Butyraldehyd, abgekürzt Butaldehyd oder Butaldid, aufgeführt.

Butyral. Von Chancel 1844 unter den Zersetzungsproducten

gefunden, welche sich bei der trockenen Destillation des buttersauren Kalks bilden [1]).

Formel: $C_8 H_8 O_2$.

Das rohe Destillat, welches aus gröfseren Mengen von buttersaurem Kalk erhalten ist, fängt schon unter 100° an zu sieden, der Siedepunkt steigt aber zuletzt über 200°. Wird nun durch fractionirte Destillation das unter 100° übergehende Destillat für sich aufgefangen, so erhält man daraus durch vorsichtige Rectification eine bei 95° siedende Flüssigkeit, das Butyral. Seine Bildung scheint auf Zersetzung des zuerst entstehenden Butyrons ($C_7 H_7 O$) zu beruhen; 2 Aeq. desselben enthalten die Elemente des Butyrals plus der Elemente des Propylengases, welches als solches entweichen muss.

Das Butyral ist ein dünnes Oel, welches selbst in einem Gemenge von fester Kohlensäure und Aether noch flüssig bleibt; es riecht durchdringend, zeigt einen brennenden Geschmack und hat ein specif. Gewicht von 0,82 bei 22°; siedet bei 95°. Es ist kaum löslich in Wasser, löst aber selbst etwas Wasser auf; in Alkohol, Aether oder Holzgeist ist es in jedem Verhältniss löslich; entzündet sich leicht und brennt mit leuchtender Flamme.

Verwandlungen des Butyrals: 1) Das Butyral absorbirt an der Luft schnell Sauerstoff, rasch besonders in Berührung mit Platinmohr; es wird dadurch sauer, indem sich eine in Wasser lösliche, den kohlensauren Kalk zersetzende, nach Buttersäure riechende Säure bildet.

2) Wird Chlor unter Einwirkung des Lichts durch Butyral geleitet, so bildet sich Salzsäure, und je nach der Dauer der Einwirkung und der Stärke des Lichtes Chlorbutyral, Bichlorbutyral oder Quadrichlorbutyral.

Leitet man trockenes Chlorgas im Tageslicht durch Butyral bis zur Sättigung, und treibt dann die Salzsäure aus der erhitzten Flüssigkeit durch Kohlensäure aus, so bleibt Chlorbutyral $= C_8 \left\{ \begin{matrix} H_7 \\ Cl \end{matrix} \right. O_2$, welches durch ein- oder zweimaliges Rectificiren gereinigt wird. Es ist eine neutrale Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist, und bei 141° siedet; sie löst sich nicht in Wasser, aber in Weingeist.

Wird Butyral im Sonnenlicht mit trockenem Chlorgas behandelt, bis die Wirkung nachlasst, so erhält man nach Austreibung der Salzsäure und Rectification der Flüssigkeit ein bei 200° siedendes Oel, das Bichlorbutyral $= C_8 \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl_2 \end{matrix} \right. O_2$.

Wird diese Verbindung im hellsten Sonnenlichte mehrere Tage oder so lange mit Chlor behandelt, als überhaupt noch eine Einwirkung stattfindet, so erhält man das Quadrichlorbutyral $C_8 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl_4 \end{matrix} \right. O_2$ als ein dickes, schweres Oel, welches in Wasser sich nicht löst, in Weingeist und Aether löslich ist, erst bei hoher Temperatur siedet, dabei aber zersetzt wird.

3) Wird 1 Theil Butyral mit $1^1/_2$ Thln. Phosphorchlorid in einer

---

[1]) Chancel, Annales de Chimie et de Phys. [3] T. XII, pag. 416. und Journ. de Pharm. et de Chim. [3] VII, pag. 113 u. 350. — Comptes rendus de l'acad. XVIII, pag. 1023; XIX pag. 1440; XX, pag. 865. — Annalen der Chemie u. Pharm. LII, S. 298. — Pharm. Centralbl. 1845, S. 266.

Henneberg, Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. LXIV, S. 59.

tubulirten Retorte gemischt und destillirt, und das Destillat durch Rectificiren, Waschen mit Wasser und mit kohlensaurem Kali gereinigt, zuletzt über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, so erhält man eine dünne, etwas über 100° siedende Flüssigkeit, welche in Wasser nicht löslich ist, sich aber in allen Verhältnissen in Weingeist oder Aether löst. Dieser Körper = $C_8H_7Cl$ ist dem Vinylchlorür ($C_4H_3Cl$) analog zusammengesetzt und kann als das Chlorür des Radicals $C_8H_7$ betrachtet werden, dessen Wasserstoffverbindung das Butyren (Valylen s. Bd. IV, S. 570) ist. — Chancel nennt dieses Chlorür Chlorbutyren (Cahours bezeichnet es als Butyrylchlorür, Laurent als Chlorbutyrase).

4) Brom zerlegt das Butyral sehr energisch, es bilden sich ähnliche Producte wie durch Chlor.

5) Salpetersäure wird durch das Butyral zersetzt, es entwickelt sich salpeterige Säure, und unter andern Producten bildet sich Nitropropionsäure (s. auch bei Butyron).

6) Rauchende Schwefelsäure oxydirt das Butyral; bei 100° entwickelt sich schwefelige Säure und es wird, nach Chancel's Angabe, Buttersäure gebildet.

7) In Berührung mit krystallisirter Chromsäure entzündet sich das Butyral unter schwacher Explosion.

8) Beim Kochen mit Silberoxyd wird das Butyral oxydirt, ohne dass sich ein Gas entwickelt; es bildet sich dabei eine nicht weiter untersuchte Säure, welche aber keine Buttersäure seyn soll. Chancel nennt sie butterige Säure oder Butyralsäure.

Wird Butyral mit Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd in wässeriger Lösung erhitzt, so scheidet sich Silber als ein Metallspiegel wie durch das Aldehyd der Essigsäure aus.

9) Das Butyral scheint sich nicht mit Ammoniak zu verbinden, auch durch wässeriges Ammoniak und Kali keine Veränderung zu erleiden (Chancel, Henneberg). *Fe.*

## Butyraldehyd. — Butaldehyd, Butaldid, Butyral. —

Das Aldehyd der Buttersäure. Von Guckelberger 1847 entdeckt[1]).

Die Zusammensetzung ist: $C_8H_7O.HO$.

Guckelberger fand dieses Aldehyd unter den Oxydationsproducten, welche durch Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf Caseïn, Fibrin, Albumin, oder Thierleim entstehen. Das dabei erhaltene Destillat wird durch Schütteln mit Kreide von den Säuren befreit, rectificirt, und die flüchtigen neutralen Producte durch wiederholte Rectificationen concentrirt; danach wird das Product einer fractionirten Destillation unterworfen; die über 65° bis gegen 100° übergehende Flüssigkeit enthält vorzüglich das Aldehyd der Buttersäure. Um es zu reinigen, versetzt man die Flüssigkeit mit Wasser und wässerigem Ammoniak, worauf sich Butyraldehyd-Ammoniak krystallinisch abscheidet; dieses vertheilt man in Wasser, setzt concentrirte Alaunlösung zu, bis die Lösung sauer reagirt, und destillirt dann, wobei Butyralhedyd und Wasser übergehen; das erstere wird durch eine Pipette getrennt, über Chlorcalcium

---

[1]) Guckelberger, Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. LXIV, S. 52. — Journ. für prakt. Chem. Bd. XLIII, S. 191. — Pharm. Centralbl. f. 1848, S. 21. — Jahresber. von L. u. K. f. 1847/48, S. 849. — Chem. Gaz. 1848, p. 89. u. 114. Journ. de pharm. et de chim., [3] XIII, p. 130.

getrocknet und rectificirt. Auch durch bloſses Schütteln des zwischen 65° und 100° erhaltenen Destillats mit Wasser kann man das Butyraldehyd durch seine Unlöslichkeit fast vollständig von den übrigen Beimengungen trennen.

Das Butyraldehyd ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, riecht ätherartig, schmeckt brennend, hat ein specif. Gewicht von 0,8 bei 15°, und siedet zwischen 68° und 73°. Es ist in Wasser fast ganz unlöslich, löst sich aber in allen Verhältnissen in Alkohol oder Aether; die Lösung ist vollkommen neutral.

An der Luft oxydirt sich das Butyraldehyd leicht, und geht vollständig in Buttersäure über. Dieselbe Säure bildet sich beim Erhitzen von Butyraldehyd mit Silberoxyd und Wasser, unter Abscheidung von metallischem Silber. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, bildet das Butyraldehyd eine dicke, blutrothe Lösung. Mit Kalilösung erwärmt, bildet sich eine braune, klumpige Masse. In Wasser vertheilt, mit salpetersaurem Silberoxyd und wenig Ammoniak versetzt, scheidet sich beim Erwärmen ein schöner Silberspiegel aus.

Wird das Aldehyd mit verdünntem wässerigen Ammoniak zusammengebracht, so scheidet sich aus der zuerst milchigen Flüssigkeit bald eine krystallinische Verbindung in spitzen, rhombischen Octaëdern ab. Diese Krystalle sind krystallisirtes Butyraldehyd-Ammoniak: $C_8H_7O.HO, NH_3 + 10\,HO$. Durch Pressen zwischen Papier und Trocknen über Kalk erhält man die Verbindung rein. Sie ist fast unlöslich in Wasser, besonders in Ammoniak haltendem, löst sich in Aether oder Weingeist, und krystallisirt aus diesen Lösungen beim Verdampfen in Tafeln. Wasser scheidet sie wieder aus der weingeistigen Lösung ab. — Die Verbindung schmilzt und lässt sich sogar etwas über 100° (vielleicht unverändert) in wasserhellen Tropfen destilliren, die beim Erkalten erstarren; bei stärkerem Erhitzen wird sie unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt. Kalte Kalilauge entwickelt kein Ammoniak daraus. Durch wässerige Säuren und Alaunlösung wird Butyraldehyd abgeschieden. — Schwefelwasserstoff zersetzt die weingeistige Lösung der Ammoniakverbindung; die Flüssigkeit zeigt dann einen dem Thialdin ähnlichen Geruch, sie krystallisirt nicht mehr und giebt an Aether ein schwefelhaltendes Oel ab, das mit Chlorwasserstoff zusammengebracht, krystallisirt.

Das ganze Verhalten dieses von Guckelberger entdeckten Butyraldehyds zeigt sonach sich vollkommen analog dem Aldehyd der Essigsäure; sein Verhalten gegen Sauerstoff, Kali, Ammoniak und Silbersalz lassen keinen Zweifel, dass es als das Aldehyd der Buttersäure zu betrachten ist. *Fe.*

**Butyralsäure, syn. mit butterige Säure.** Wenn Butyral mit Silberoxyd und Wasser gekocht wird, so bildet sich, nach Chancel, eine Säure, welcher er diesen Namen giebt, weil er es für möglich hält, dass sie sich zur Buttersäure verhält, wie die Aldehyd- oder Lampensäure zur Essigsäure (s. Butyral, Verwandlungen durch Silberoxyd.) *Fe.*

**Butyramid.** Das Amid der Buttersäure, 1844 von Chancel entdeckt[1]).

---

[1]) Chancel, Comptes rendus de l'acad. XVIII. p. 949. — Revue scient. XVIII,

Formel: $C_8H_7O_2.NH_2$.

Wässeriges Ammoniak wirkt sehr langsam auf Buttersäureäther ein; lässt man ein Gemenge von 1 Theil Aether mit 6 Theilen starkem wässerigem Ammoniak unter öfterem Schütteln auf einander wirken, so ist der Aether nach etwa 8 Tagen vollständig verschwunden, und durch Abdampfen der Lösung erhält man das Butyramid krystallisirt.

Das Butyramid schiefst in wasserfreien, blendend weifsen, durchsichtigen Tafeln von Perlmutterglanz an, hat einen süfsen und frischen, hintennach bittern Geschmack, löst sich besonders leicht in der Wärme in Wasser, Weingeist und Aether. Es schmilzt bei 115°, und verdunstet ohne Rückstand in entzündlichen Dämpfen.

Die wässerige Lösung des Butyramids wird durch Alkalien nicht in der Kälte, aber beim Kochen damit zersetzt in Buttersäure und Ammoniak. Wird es in kalter Salpetersäure gelöst, und Stickoxydgas durch die Flüssigkeit geleitet, so zerfällt es in Buttersäure und Stickstoff.

Rothglühender Kalk oder Baryt, oder wasserfreie Phosphorsäure entziehen dem Butyramid allen Sauerstoff in Form von Wasser, und bilden Butyronitril ($C_8H_7N$), welches auch durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Butyramid neben Salzsäure und Oxychlorphosphorsäure ($P\begin{cases}O_2\\Cl_3\end{cases}$) entsteht[1]).

*Fe.*

## Butyramin, Butyriak syn. mit Valylamin.

## Butyren, syn. mit Valylen (s. d. Art. Bd. IV. S. 570).

## Butyrencyanwasserstoff (Butyrencyanhydrat), nennen Dumas, Malaguti und Leblanc das Valeronitril (s. d. Art).

## *Butyrin — Butterfett (s. Bd. I, S. 998).

Diese Verbindung konnte noch nicht vollständig von den übrigen Fetten der Butter geschieden werden, so dass reines Butyrin nicht bekannt ist.

Künstlich das Butyrin darzustellen, haben Pelouze und Gélis versucht[2]).

Wird ein Gemenge von Buttersäure und Glycerin mit Schwefelsäure gelinde erwärmt, oder lässt man Chlorwasserstoffgas durch ein solches Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur streichen, so erhält man bei Zusatz von Wasser ein gelbliches Oel, welches sich in Wasser kaum, in Aether oder Alkohol dagegen in jedem Verhältniss löst, und durch Wasser wieder aus dieser Lösung abgeschieden wird. Dieses Oel lässt sich durch Kali verseifen und giebt dabei Buttersäure und Glycerin. Dieser Körper hält immer etwas Schwefelsäure oder Salzsäure hartnäckig zurück. Da man das natürliche Butyrin nicht in reinem Zustande kennt, so lässt sich nicht sagen, ob die künstliche Verbindung mit

---

p. 287. — Annal. der Chemie und Pharm. LII, S. 294. — Pharm. Centralbl. 1845, S. 207.

[1]) Cahours, Comptes rendus de l'acad. XXV. p. 325.

[2]) Pelouze und Gélis, Comptes rendus de l'academ. XVI, pag. 1262. — Ann. de chim. et phys. [3] X, p. 455. — Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. XLVII, S. 252. — Pharm. Centralbl. 1844, S. 517.

der natürlichen identisch ist. Namentlich ist aber auch noch die Zusammensetzung zu untersuchen, und zuzusehen, wie viel Buttersäure und Glycerin die künstliche Verbindung giebt, und ob sie dabei die Elemente des Wassers aufnimmt. *Fe.*

**Butyron.** Zersetzungsproduct des buttersauren Kalks durch trockene Destillation, von Chancel entdeckt[1]), früher vielleicht schon von Chevreul dargestellt.

Formel: $C_7 H_7 O$; oder nach Chancel: $C_{14} H_{14} O_2$.

Wenn man eine geringe Menge (einige Gramme) trockenen buttersauren Kalks vorsichtig erhitzt, so bildet sich fast reines Butyron, und es bleibt ungefärbter kohlensaurer Kalk zurück. Werden gröfsere Mengen von buttersaurem Kalk auf ein Mal erhitzt, so enthält das Destillat wenigstens 3 Flüssigkeiten: Butyral, das unter 100°, Butyron, das über 140° siedet, und eine andere Substanz, deren Siedpunkt über 160° liegt. Man rectificirt das Destillat, sammelt das zwischen 140° und 145° Uebergehende für sich auf, und rectificirt es gesondert zum zweiten Male. Das Destillat ist dann reines Butyron. Das Butyron ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack. Es hat ein specif. Gewicht = 0,83 und siedet bei ungefähr 140°. Es löst sich kaum in Wasser, in jedem Verhältniss aber in Alkohol, ist entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme.

Das Butyron absorbirt an der Luft reichlich Sauerstoff, ohne sich zu färben. — Wird Phosphorchlorid wiederholt mit Butyron destillirt, so bildet sich eine chlorhaltige, farblose Flüssigkeit, welche in Wasser unlöslich, in Weingeist löslich ist, bei 116° siedet, und deren Zusammensetzung (nach Chancel) $C_{14} H_{13} Cl$ seyn soll (Chlorbutyren nach Chancel). — Durch krystallisirte Chromsäure wird das Butyron sogleich unter Entzündung zerstört. — Wird Butyron mit einem gleichen Volum starker Salpetersäure gelinde erwärmt, so oxydirt es sich und es entwickeln sich salpetrige Säure und Kohlensäure. Nach Beendigung der heftigen Reaction, wobei die Temperatur nie zu hoch steigen darf, wird die Säure mit viel Wasser versetzt, worauf sich am Boden eine gelbe, ölartige, stickstoffhaltende Säure von gewürzhaftem Geruch und süfsem Geschmack ausscheidet. Nach früheren Untersuchungen sollte diese Säure Butyron sein, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aequivalent Untersalpetersäure vertreten sey (Chancel nannte sie Nitrobuttersäure); später hat sich herausgestellt[2]), dass diese Säure Nitropropinsäure ist = $HO . C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O_3$, d. i. Propionsäure, in welcher 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Untersalpetersäure vertreten ist, dieselbe Säure, welche sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Propionsäure oder Butyral bildet. *Fe.*

**Butyronitril.** — Cyanmetacetyl; Cyanpropyl; Cyan-

---

[1]) Chancel, Compt. rend. de l'acad. XVIII, pag. 1023. — Annales de chim. et de phys. [3] XII, 146. — Annal. d. Chem. und Pharm. LII. S. 296. — Journal für prakt. Chem. XXXIII, S. 454. — Pharm. Centralbl. für 1845, S. 62 u. 266.

[2]) Laurent et Chancel, Comptes rendus de l'acad. XXV, pag. 883. — Ann. der Chemie und Pharm. Bd. LXIV, S. 301.

wasserstoff-Metaceten. — Dieses Nitril wurde von Dumas, Malaguti und Leblanc 1847 entdeckt [1]).

Empirische Formel: $C_8H_7N$.

Rationelle Formel $C_6H_7.Cy$ oder $C_6H_6.HCy$ (nach Dumas).

Das Butyronitril lässt sich als die Cyanverbindung des Radicals $C_6H_7$ (Metacetyl oder Propyl) ansehen.

Es bildet sich durch Destillation des trockenen buttersauren Ammoniaks oder des Butyramids über glühenden Baryt oder Kalk, oder besser über wasserfreie Phosphorsäure. — Man erhält so das Butyronitril als ein flüssiges Oel von angenehmem, dem des Bittermandelöls ähnlichem Geruch. Es hat bei 12°,5 ein specif. Gew. von 0,795, und siedet bei 118°,5.

Durch kochende Kalilauge wird das Butyronitril zersetzt, es bildet sich buttersaures Kali, und Ammoniak entweicht. Kalium zersetzt das Butyronitril in der Hitze, es bildet sich Cyankalium und ein Gemenge von Wasserstoff mit einem Kohlenwasserstoff, der nicht näher untersucht ist. *Fe.*

Butyryl. Buteryl: $C_8H_7$ oder $(C_6H_7)C_2$ (Kolbe), das bis jetzt noch nicht isolirte Radical der Buttersäure. Frankland versteht unter Butyryl das Radical $C_6H_7$. *Fe.*

Butyryloxydhydrat nennt Löwig das Butyral von Chancel; so lange es nicht erwiesen ist, dass dieser Körper ein wirkliches Aldehyd ist, würde dieser Name eher dem Aldehyd von Guckelberger (s. Butyraldehyd im Suppl.) zukommen. *Fe.*

Butyrylwasserstoff: $C_8H_7.H$, Das Valylen von Kolbe (s. Bd. IV, S. 570), ein durch Elektrolyse des valeriansauren Kalis erhaltener Kohlenwasserstoff. *Fe.*

Buxin ist der Name eines noch nicht gehörig untersuchten Alkaloids, welches sich in allen Theilen des Buchsbaums (*Buxus sempervirens*) finden soll. Nach Favré bereitet man dasselbe durch Erschöpfung der Buchsbaumrinde mit Alkohol, Verdunsten der Flüssigkeit und Auflösen des Extracts in Wasser. Die wässerige Flüssigkeit wird mit Magnesia gekocht und der dabei entstandene Niederschlag mit Alkohol erschöpft, bei dessen Verdunsten das Buxin als dunkelbraune, durchsichtige Masse zurückbleibt. Nach Couërbe soll es krystallisirt erhalten werden, wenn man das schwefelsaure Salz mit Salpetersäure behandelt, wodurch ein beigemengtes Harz zerstört, oder unlöslich gemacht wird. Aus dem so gereinigten Salze schlägt man es nachher nieder.

Das Buxin schmeckt bitter und erregt Niesen. In Wasser ist es unlöslich, Alkohol löst dasselbe leicht, Aether nur schwierig. Es reagirt alkalisch und giebt mit Säuren neutrale Salze, welche bitterer schmecken, als die Base selbst. *Wp.*

---

[1]) Dumas, Malaguti et Leblanc, Comptes rendus de l'académie, T. XXV, p. 442 u. 658. — Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LXIV. S. 384. — Pharm. Centralbl. für 1848, S. 122. — Jahresber. von L. und K. für 1847/48, S. 594.

# C.

*Cäment (s. Mörtel, hydraulischer, Bd. V, S. 351.). Interessante Versuche über die Festigkeit, sowohl von reinem wie von mit Sand gemengtem Cäment bei seiner Verwendung zur Bildung grofser Gefäfse, Platten u. s. w. und zur Verbindung von Ziegel- und Bruchsteinen sind von Schaffhäutl und von Gräger[1]) veröffentlicht worden, welche darthun, dass der beste Portlandcäment alle anderen bisher gekannten an Festigkeit übertrifft, wenn er einige Wochen zu erhärten Zeit gehabt hat, dass er aber anfangs langsamer fest wird als der Romancäment, was jedoch in den meisten Fällen als eine sehr erwünschte Eigenschaft des ersteren angesehen werden muss. Schaffhäutl's Abhandlung ist aufserdem sehr vollständig in Bezug auf die Geschichte der Cämentfabrikation und beschreibt genau das Verfahren der Alten, um ihren Stucco lucido zu bereiten, womit sie die Wände der elegantesten Zimmer ihrer Wohnungen überzogen. Es ist dabei auf folgende Weise verfahren: die nackten Mauern werden zuerst mit einem Mörtel aus 1 Maafstheil dickstem Kalkbrei und $1^1/_2$ Maafstheilen grobem Meeressand oder zerschlagenen Ziegelsteinen bekleidet. Ist die Mauer aus Wasser anziehenden Steinen gebaut, so kann man mit einem dünneren und weniger Ziegelsteinpulver enthaltenden Mörtel auskommen, nehmen die Mauersteine aber kein Wasser aus dem Mörtel auf, so muss dieser dicker aufgetragen werden und mehr Ziegelsteinpulver enthalten. Sobald er angezogen hat, aber noch nass ist, wird eine zweite Lage Mörtel mit der Kelle fest angeworfen und unter starkem Andrücken glatt gestrichen. Dieser besteht aus 1 Maafstheil dickem Kalkbrei (Sumpfkalk) und ohngefähr $^3/_4$ Maafstheilen gröblich zerschlagenen Marmors oder krystallinischen Kalkspathes. Ein solches Gemenge wird genügend Marmorpulver enthalten, wenn es nicht mehr an der Kelle anhängt. Das Marmorpulver soll aus Bruchstückchen von $1—1^1/_2$ Mm. Durchmesser bestehen, die Mörtelschicht etwa 8 Mm. dick seyn. Durch Reiben mit der Kelle bis zu beginnendem Anziehen wird die möglichste Glätte erzielt und auf diesen Anwurf nun, während er noch feucht ist, die letzte, nur einen Millimeter dicke Schicht eines Mörtels aufgetragen, der aus 1 Maafstheil Sumpfkalk und 1 Maafstheil feinem Marmorstaub besteht; diesen reibt man zuerst mit der Kelle fest an und dann, wenn er stark anzuziehen begonnen hat, mit einem gewölbten polirten Steine oder einem Lineal mit abgerundeter Kante so lange, bis völlige Glätte und Politur erzielt ist. Ist der Stucco nicht genügend gedrückt, geschlagen und gerieben worden, so beginnt die Oberfläche nach einigen Tagen zu schwitzen, sich mit Thautröpfchen von kalkhaltigem Wasser zu überziehen, was die Oberfläche matt macht, wenn es nicht vor dem Auftrocknen

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXII. S. 186 u. 267, ferner Bd. CXXIV, S. 121.

abgewischt wird. Der Glanz dieser mit Stucco lucido bekleideten Wände ist also nicht durch Wachs, sondern durch bloſses Reiben hervorgebracht. So lange der Mörtel noch feucht ist, lassen sich die Farben wie Zinnober am besten in Pulverform mit Baumwolle auftragen und fest reiben. Sonst müssen die Farben, mit Kalkpulver gemengt und mit möglichst wenig Wasser zu einem dicken Brei angemacht, aufgetragen und, wie oben beschrieben, so lange gerieben werden, bis der Glanz erreicht ist. Zu Gemälden werden die Farben, mit Spieköl zu einem steifen Firniss angerührt, benutzt, und können so auf den trockenen Stucco aufgetragen werden, der von Wasser nur schwierig benetzt wird, wenn er schön geglättet war. Auf solche Weise sind die berühmten Wände in Herculanum und Pompeji gefertigt. Schaffhäutl hat nirgends Spuren von sogenannter enkaustischer oder Wachsmalerei gefunden, weder an den genannten Orten, noch sonst wo in Italien. Die in Neapel befindlichen Wandmalereien, welche man als in enkaustischer Manier ausgeführt zu nennen pflegt, sind ebenfalls auf die oben beschriebene Weise gefertigt, aber in neuerer Zeit mit Sandarachfirniss überzogen, um sie vor dem Einfluss der Witterung zu schützen.

Unter dem Namen Concrete wird in England ein dem Wasser gut widerstehender Mörtel, der jedoch nicht die Festigkeit des mit Sand gemengten Cämentes erlangt, vielfach benutzt. Gewöhnlich pflegt man dazu magere, thonhaltige Kalke zu verwenden, einen Maafstheil von diesem mit 2—3 Maafstheilen gröberem und feinerem Sand gemischt. Nach Patley erhält man aber das beste Fabrikat, wenn 1 Cubikfuſs reinster Kalk in faustgroſsen Stücken (35 Pfd. circa) gepulvert, mit $3^1/_2$ Cubikfuſs scharfem Flusssand vermischt und mit $1^1/_5$ Cubikfuſs Wasser rasch vermengt und schnell eingestampft wird. Die Maurer benutzen jedoch gewöhnlich die erstere Vorschrift, weil das trockene Gemenge sich besser mit Wasser mischen lässt und zäher, langsamer im Erhärten ist. Der Mörtel erwärmt sich mäfsig und erhärtet in wenigen Stunden genügend, um, wenn auch die schwersten Mauern auf dieser Grundlage von Concrete aufgeführt werden sollen, damit sogleich beginnen zu können. Aus 4—6 Fuſs dicken Schichten von Concrete sind auf sumpfigem Grunde die Fundamente groſser Bauwerke in London nach dem Vorgang von Smirke gebaut worden, der auf die Anwendung des ungelöschten, gepulverten Kalkes zu Concrete durch eine Beobachtung Rennie's bei dem Bau der Waterloobrücke 1812 geleitet wurde. Bei der Fundamentlegung der Pfeiler fand man nämlich ein sehr festes Conglomerat in dem Flussbett der Themse und ermittelte, dass an dieser Stelle vor mehreren Jahren ein mit gebranntem Kalk beladenes Schiff untergegangen war.

Als Mörtel zum Ausfugen der Ritzen bei Häusern, welche nicht beworfen werden sollen, dient eine Composition von 1 Thl. Aetzkalk, 2 Thln. gesiebter Steinkohlenasche und 1 Thl. Sand, der sehr fest wird. Keene's Marmorcäment ist mit Alaunlösung getränkter, nochmals gebrannter und mit Alaunwasser angerührter Gyps. Pariancäment ist Gyps, für welchen Bellman und Keating patentirt worden und der mit Boraxlösung (1 Thl. auf 11 Thle. Wasser) getränkt, nochmals stark gebrannt, mit Weinsteinlösung (1 Thl. auf 11 Thle. Wasser) zu Brei angerührt wird. Der beste Gypsmarmor wird erhalten durch Anrühren von Gyps mit Leimwasser, dem etwas schwefelsaure Zinkoxydlösung zugesetzt worden ist.

V.

Caffeegerbsäure, syn. Chlorogensäure. Von Pfaff dargestellt; findet sich in den Caffeebohnen an Kalk, Magnesia und, nach Payen, besonders an Kali und Caffeïn als Doppelsalz gebunden; die Menge derselben beträgt 3,4—5,0 Proc. Aufserdem ist diese Säure, an Caffeïn gebunden, nach Payen, in dem Paraguaythee (den Blättern von *Ilex paraguayensis*) enthalten, woraus er sie mit 40grädigem Weingeist auszog.

Formel: $C_{14} H_8 O_7$. Zur Reindarstellung versetzt man den weingeistigen Auszug der Caffeebohne oder dieses Thees mit Wasser, um das Fett abzuscheiden, erhitzt dann zum Kochen, fällt mit Bleizucker, versetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und verdunstet die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit. Sie stellt eine spröde Masse dar, welche, zerrieben, ein gelblich-weifses Pulver bildet; krystallisirt schwer in weifsen, kugeligen Massen, schmilzt in der Hitze und verkohlt, unter Entwickelung eines starken Geruchs nach gebranntem Caffee. Die Säure löst sich sehr leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol. In verdünnten Auflösungen entsteht durch Eisenoxydul- und Bleioxydsalze keine Trübung; salpetersaures Silberoxyd giebt einen bald schwarz werdenden Niederschlag, und beim Erhitzen desselben erhält man einen Metallspiegel.

Verwandlungen der Caffeegerbsäure: 1) Durch Schwefelsäure. Die Säure löst sich in Schwefelsäure in der Wärme mit blutrother Färbung.

2) Durch Alkalien und alkalische Erden. Die Caffeegerbsäure löst sich in Kalilauge mit gelber Farbe, ebenso auch in Ammoniak, welche Farbe aber an der Luft bald ins Grüne übergeht, indem sich hier eine Säure bildet, welche Rochleder Viridinsäure nennt; auch die Verbindungen mit Kalk und Baryt sind gelb und werden an der Luft bald grün, wenn die Säure nicht im Ueberschuss vorhanden ist.

Viridinsäure, $HO . C_{14} H_6 O_7$. Zersetzungsproduct der Caffeegerbsäure durch Ammoniak; wird nach Rochleder[1]) erhalten, wenn man zu der Flüssigkeit, welche man durch Zersetzung des caffeegerbsauren Bleioxyds mit Schwefelwasserstoff erhalten und vom überschüssigen Schwefelwasserstoff befreit hat, Ammoniak im Ueberschusse zusetzt, und, nachdem sie aus dem Gelben, Rothbraunen, Grünlichen ins Blaugrüne übergegangen ist, mit Essigsäure vermischt, wodurch eine kastanienbraune Färbung eintritt. Fügt man nun Weingeist zu, so fällt eine schwarze, flockige Substanz nieder; man filtrirt und fällt aus dem Filtrate mit essigsaurem Bleioxyd einen grünlich-blauen Niederschlag von viridinsaurem Bleioxyd, $PbO . C_{14} H_6 O_7$, aus welchem man die Säure durch Schwefelwasserstoff als eine braune, amorphe, in Wasser leicht lösliche Masse abscheiden kann. Sie giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine carminrothe Lösung, welche durch Wasser blaue Flocken fallen lässt. — Die braune vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Alkalien sogleich grün gefärbt; mit Barytwasser giebt sie einen bläulich-grünen Niederschlag, welcher, bei 100° C. getrocknet, $2 BaO . C_{14} H_6 O_7 + 2 HO$ ist. — Die Caffeebohnen verdanken ihre grüne Farbe einer kleinen Menge viridinsauren Kalks. — Die Entstehung der Viridinsäure aus der Caffeegerbsäure erklärt sich sehr einfach durch Aufnahme von Sauerstoff und Austreten von 1 Aeq. Wasserstoff: $C_{14} H_8 O_7 + 2 O = C_{14} H_7 O_8 + HO$.

[1]) Annalen der Chemie u. Pharmacie, Bd. LXIII, S. 193.

Die Viridinsäure und Caffeegerbsäure stehen in ähnlicher Beziehung zu einander, wie die Salicylsäure zur salicyligen Säure u. m. a. Die Caffeegerbsäure könnte man daher auch viridinige Säure nennen; ihre Fähigkeit, Silbersalze zu metallischem Silber zu reduciren, Sauerstoff anzuziehen, besonders bei Gegenwart von Basen, sich mit Kali, Natron u. s. w. bei Luftzutritt braun zu färben, unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs, machen sie zum Aldehyd der Viridinsäure (Rochleder).

Nach G. Liebich[1]) spaltet sich die Caffeegerbsäure bei Einwirkung von Kali auf eine concentrirte Lösung dieser Säure so, dass eine Gruppe von Atomen $C_{12}H_6O_5$ frei wird, welche in $C_{12}H_5O_6$ und dann in $C_{12}H_4O_7$, Caffeesäure, übergeht (s. d. Art.). *Gr.*

**Caffeegerbsaure Salze.** Man kennt fast nur einige Bleisalze dieser Säure, welche eine sehr unbestimmte Zusammensetzung haben. Rochleder hat durch Versuche nachgewiesen, dass ganz oder theilweise 2 Aeq. Wasser aus der Caffeegerbsäure ausgetrieben und durch Bleioxyd vertreten werden können, wonach sie also eine zweibasische Säure ist, was durch das von Payen beschriebene caffeegerbsaure Caffeïn-Kali bestätigt wird. Die Verbindungen der Caffeegerbsäure mit Bleioxyd sind sehr schwierig frei von einem Gehalte an Kalk, Bittererde oder Kali zu erhalten.

Caffeegerbsaures Bleioxyd. Rochleder stellte mehrere derselben dar; ein Salz von der Zusammensetzung $5PbO.3C_{14}H_8O_7$ erhält man beim Auskochen getrockneter, zerstofsener Caffeebohnen mit 40-procentigem Weingeist. Die gelbe abfiltrirte Flüssigkeit wird, noch heifs, mit einer Lösung von Bleizucker in Weingeist vermischt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit in eine grofse Menge alkoholischer Bleizuckerlösung gegossen. Der eigelbe Niederschlag wird mit Weingeist ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet. Ein anderes Bleioxydsalz von der Zusammensetzung $4PbO.3C_{14}H_8O_7$ wird so erhalten, dass man die Caffeebohnen mit sehr verdünntem, kaltem Weingeist auszieht, wie vorhin, mit Bleizucker fällt, den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt und nun die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zur Syrupdicke eindampft, mit wasserfreiem Weingeist vermischt, filtrirt, den Alkohol im Wasserbade verdampft, den Rückstand in Wasser löst, die trübe Flüssigkeit mit ein paar Tropfen Bleizuckerlösung versetzt und filtrirt. Das Filtrat wird in einen Ueberschuss von siedender, wässeriger Bleizuckerlösung gegossen. Der gelbe Niederschlag nimmt, bei 100° C. getrocknet, einen Stich ins Grüne an. Ein Salz von der Zusammensetzung $2PbO.C_{14}H_8O_7$ erhielt Rochleder aus den Blättern von *Ilex paraguayensis* auf ganz ähnliche Weise.

Caffeegerbsaures Caffeïn-Kali. Findet sich, nach Payen[2]), natürlich in den Caffeebohnen, aus welchen dasselbe, nach Behandlung der Bohnen mit Aether, durch Digestion mit Alkohol nebst anderen Stoffen ausgezogen wird. Beim Erkalten der erhitzten Lösung krystallisirt das Doppelsalz in feinen, weifsen, oft warzig gruppirten Na-

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI. S. 57.
[2]) Ann. d. Chim. et Phys. [3] T. XXVI, p. 112.

deln; es wird beim Reiben elektrisch, schmilzt bei 185° C., zersetzt sich aber erst merklich bei 230° C., wobei sich Nadeln von Caffeïn sublimiren; fast unlöslich in absolutem, löslicher in wässerigem Alkohol, sehr leicht aber in Wasser; die wässerige Lösung färbt sich an der Luft gelb und zuletzt grünlich-braun. Kalilauge färbt das Doppelsalz in der Hitze roth und endlich schwarz; concentrirte Schwefelsäure bewirkt eine dunkelviolette Färbung, Chlorwasserstoffsäure ebenso, nur in etwas geringerem Grade; Salpetersäure erzeugt eine orangegelbe Färbung. Durch Bleizucker entsteht ein blass gelbgrüner, durch essigsaures Bleioxyd ein rein gelber, durch salpetersaures Silberoxyd kein Niederschlag. War jedoch die Lösung zuvor mit Ammoniak versetzt, so bewirkt das letztere Reagens eine gelbbraune Färbung, dann Trübung und auf der Oberfläche erscheint ein Silberhäutchen.

Caffeegerbsaures Kali. Caffeegerbsäure giebt mit Kali an der Luft eine dunkelbraune Lösung, aus welcher Alkohol ein braunes, in Wasser lösliches Kalisalz fällt. *Gr.*

Caffeesäure, aromatische. Findet sich, nach Pfaff, neben Caffeegerbsäure in den Caffeebohnen, an Kalk und Magnesia gebunden und ist die Ursache des beim Erhitzen sich entwickelnden bekannten Caffee-Aromas. Sie wird erhalten durch Fällung des wässerigen Decocts von Caffeebohnen — welche vorher mit etwas heifsem Alkohol behandelt waren — mit essigsaurem Bleioxyd, Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff, Abdampfen der Flüssigkeit zur Syrupsdicke und Eintragen derselben in ein gleiches Gewicht Alkohol. Der hierdurch entstandene weifse, lockere Niederschlag, welcher die Caffeesäure mit Kalk, Magnesia, etwas Thonerde und Eisenoxyd, als saures Salz, enthält, wird mit Wasser gekocht, wobei der gröfste Theil der Säure mit Spuren von Kalk und Magnesia in die Auflösung übergeht. Um dieselbe ganz rein zu erhalten, behandelt man das erwähnte weifse Pulver mit Schwefelsäure und zieht die Caffeesäure mittelst absolutem Alkohol aus. Sie bildet im trockenen Zustande bräunliche, durchscheinende Blättchen, welche sich in der Hitze mit intensivem Geruche nach gebranntem Caffee, ohne Aufblähen und ohne Zurücklassung eines kohligen Rückstandes, völlig verflüchtigen. Sie löst sich leicht in Wasser, röthet Lackmus stark, wird durch Barytwasser gelblich niedergeschlagen, nicht durch Kalkwasser, Eisenchlorid und Kupferoxyd-Ammoniak.

Nach Rochleder scheint diese Säure Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnisse wie die Caffeegerbsäure zu enthalten, aber mehr Sauerstoff. Ein Bleioxydsalz, welches er untersuchte, hatte die Zusammensetzung: $5\,PbO.C_{16}H_8O_{14}$.

Liebich[1]) erhielt durch Zersetzung sehr concentrirter Caffeegerbsäure mit Kalilauge nach 16tägiger Einwirkung beider auf einander bei Luftzutritt eine Säure von der Zusammensetzung: $C_{12}H_4O_7$, deren Bleioxydsalz er aus $5\,(2\,PbO.C_{12}H_4O_7)+PbO.C_{12}H_4O_7$ zusammengesetzt fand.

Nach einer neuern Untersuchnng Rochleder's[2]) sind nicht zwei Säuren, Caffeegerbsäure und Caffeesäure, sondern, aufser Spuren von Citronensäure, nur Caffeegerbsäure in den Caffeebohnen enthalten. *Gr.*

---

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. LXXI, S. 57.
[2]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 196.

*Caffeïn, syn. Coffeïn, Theeïn, Guaranin.

Formel: $C_{16}H_{10}N_4O_4 + 4HO$. Heijnsius[1]) unterwirft zur Darstellung von Caffeïn geradezu alten, unbrauchbaren Thee in dem Mohr'schen Benzoesäure-Apparate einer steigenden Temperatur, wobei eine beträchtliche Menge der Base sublimirt, welche theils schon rein ist, theils durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten werden kann.

Rochleder betrachtet das Caffeïn als eine Cyanverbindung, als $C_2N.C_2H_5N.C_{12}H_5N_2O_4$, weil es, mit Mehrfach-Schwefelammonium gekocht, eine Flüssigkeit liefert, welche mit Eisenchlorid eine vorübergehende Reaction von Schwefelcyan zeigt, und mit Natronkalk auf 180° C. erhitzt, neben Kohlensäure und Ammoniak viel Cyankalium erzeugt, ein Verhalten, welches dem Piperin, Morphin, Chinin und Cinchonin abgeht.

Verwandlungen des Caffeïns. 1) Durch Alkalien. Wird Caffeïn mit concentrirter Kalilauge oder mit Natronkalk gekocht, so erleidet es eine Zersetzung, indem sich Cyankalium oder Cyannatrium bildet und dabei eine flüchtige Basis, Methylamin[2]) entweicht; auf Zusatz einer Säure entwickelt sich Cyanwasserstoff.

2) Durch Chlor[3]). Behandelt man das in Wasser zu einem dicken Brei verwandelte Caffeïn so lange mit Chlorgas, als Kali noch eine Fällung von unzersetztem Caffeïn giebt, so erhält man eine Flüssigkeit, die auf der Haut, ähnlich dem Alloxan, eine purpurne Färbung hervorbringt und welche mit Eisenvitriol und einem Alkali prachtvoll indigblau wird. Sie enthält, aufser freiem Chlor und Chlorwasserstoffsäure, das chlorwasserstoffsaure Salz einer organischen Base, eine schwache Säure und einen äufserst flüchtigen, die Augen zu Thränen reizenden und Kopfschmerz verursachenden Körper. Unterbricht man den Process, ehe alles Caffeïn zersetzt ist, und verdampft, so scheiden sich Krystalle der erwähnten Säure, welche Rochleder Amalinsäure (von ἀμαλός, schwach) (s. f. S.) nennt, und unmittelbar nach dieser Chlorcaffeïn in weifsen, leichten Flocken und Rinden ab. Wird die von dem unreinen Chlorcaffeïn abfiltrirte Flüssigkeit weiter verdunstet, so bleibt ein röthlichgelber, beim Erkalten erstarrender Syrup, aus welchem man, durch Auspressen zwischen feiner Leinwand, eine krystallinische Masse, Cholestrophan, erhält, während in der abfliefsenden dicken Flüssigkeit chlorwasserstoffsaures Methylamin enthalten ist. Der während des Verdampfens entweichende, zu Thränen reizende Körper ist Chlorcyan. Das Cholestrophan ist aus der Amalinsäure, bei länger dauernder Einwirkung des Chlors entstanden (Rochleder).

Chlorcaffeïn: $C_{16}\left\{\begin{matrix}H_9\\Cl\end{matrix}\right\}N_4O_4$, wird durch Umkrystallisiren aus Wasser als leichte, voluminöse Masse, aus Alkohol in Nadeln erhalten. Rochleder betrachtet es, analog dem Caffeïn ($Cy\,H.C_2H_5N.C_8N_2O_4.C_4H_4$), als eine Verbindung von Chlorcyan, $Cy\,Cl$, mit Methylamin und der Gruppe $C_8N_2O_4.C_4H_4$. Bei fernerer Einwirkung des Chlors bildet letzterer Körper die weiteren Oxydationsproducte, das Chlorcyan entweicht und das Methylamin geht in chlorwasserstoffsaures Salz über.

---

[1]) Pharm. Centralbl. f. 1850, S. 73.

[2]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. LXXIII, S. 56.

[3]) Annalen der Chemie und Pharm. Bd. LXIX, S. 120; Bd. LXXI, S. 1. Journ. f. prakt. Chemie Bd. LI, S. 398. Pharm. Centralbl. f. 1851, S. 41.

Amalinsäure: $C_{12}H_7N_2O_8$. Sie wird rein erhalten, indem man die unreine Säure mit absolutem Alkohol auskocht, worin sie sehr schwer löslich ist, und dann in heifsem Wasser auflöst, woraus sie bei langsamem Erkalten in grofsen, dem Alloxantin sehr ähnlichen Krystallen anschiefst. Die Krystalle sind farblos, werden an der Luft rosenroth und verlieren bei 100° C. nichts an Gewicht. Ihre Auflösung röthet schwach Lackmus, färbt sich mit Eisenoxydulsalzen und Alkali dunkel-indigblau, mit Kali, Natron und Baryt veilchenblau; beim Erwärmen verschwindet die Farbe, indem bei Anwendung von Baryt gleichzeitig ein weifser, gallertartiger Niederschlag entsteht. Auf der Haut erzeugt diese Säure dieselben rothen Flecken wie Alloxan, und ertheilt ihr dabei einen widrigen Geruch; Silbersalze werden sehr leicht davon reducirt. Beim Erhitzen wird sie gelb, dann braungelb und löst sich nun in Wasser mit der Farbe des übermangansauren Kalis. — In Berührung mit Luft und Ammoniakgas färbt sich die befeuchtete Amalinsäure sogleich rosenroth, dann violett und endlich braunroth. Löst man die so erhaltene Masse in warmem Weingeist, oder in Wasser von 90° C., so schiefsen beim Erkalten zinnoberrothe, vierseitige Prismen an, von welchen zwei Flächen das Licht mit goldgelber Farbe zurückwerfen. Die Auflösung dieser Verbindung, welche Rochleder Murexoïn nennt, ist der des Murexids ganz ähnlich, wird aber durch Kali nicht blau, sondern farblos; auch durch Verdampfen wird sie entfärbt. Die Analyse des im luftleeren Raume und bei 100° C. getrockneten Körpers hat zu der Formel $C_{36}H_{23}N_{10}O_{15}$ geführt, welche Rochleder in $3C_4H_4 + C_{24}H_{11}N_{10}O_{15}$ (Murexid — 1 HO) zerlegt; er wäre hiernach aus 3 Aeq. Amalinsäure entstanden.

Rochleder nimmt an, die Amalinsäure entstehe, neben Methylamin, aus der im Caffeïn enthaltenen Atomgruppe $C_8N_2O_4 . C_4H_4$ (welche er Bielurilsäure nennt), in derselben Weise durch Aufnahme von 3 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Sauerstoff, wie das Alloxantin neben Harnstoff aus der, in der Harnsäure mit $C_2H_2N_2$ gepaarten, hypothetischen Urilsäure:

$$\underbrace{C_8N_2O_4 . C_4H_4}_{\text{Bielursäure}} + 3HO + O = \underbrace{C_{12}H_7N_2O_8}_{\text{Amalinsäure}}$$

$$\underbrace{C_8N_2O_4 + 3HO}_{\text{Urilsäure}} + O = \underbrace{C_8H_3N_2O_8}_{\text{wasserfr. Alloxantin.}}$$

Cholestrophan[1]): $C_{10}H_6N_2O_6$. Es entsteht bei länger dauernder Einwirkung des Chlors auf Caffeïn auf Kosten der Amalinsäure. Man erhält es rein, wenn man die unreine Verbindung, welche auf oben angegebenem Wege gewonnen wird, in Weingeist auflöst, wo bei raschem Erkalten irisirende Blättchen, bei langsamem zolllange und breite, silberglänzende, durchsichtige Blätter anschiefsen. Es sublimirt schon bei 100° C. Seine Bildung erklärt Rochleder durch die Gleichung: $C_{12}H_7N_2O_8 + O - C_2HO_3 = C_{10}H_6N_2O_6$, wonach also die Amalinsäure, unter Aufnahme von 1 Aeq. Sauerstoff, 1 Aeq. Ameisensäure abgegeben hätte. Das Cholestrophan steht hiernach zur Amalinsäure in demselben Verhältnisse, wie die Parabansäure zum Alloxantin; es enthält $C_4H_4$ mehr, als die Parabansäure $C_6H_2N_2O_6$.

Beim Kochen mit Kalilauge verschwindet das Cholestrophan unter

[1]) Liebig u. Kopp, Jahresb. 1850, S. 436.

Entwickelung von Ammoniak und Bildung von Kohlensäure und Oxalsäure, analog der Parabansäure. *Gr.*

Caffeïnsalze. Obwohl das Caffeïn keine alkalische Reaction zeigt, so verbindet es sich doch mit Säuren zu Salzen, welche indessen noch wenig untersucht sind. Dagegen kennt man mehrere Doppelsalze dieser organischen Base mit salpetersaurem Silberoxyd und einigen Metall-Chloriden und Cyaniden.

Salpetersaures Silberoxyd-Caffeïn: $C_{16}H_{10}N_4O_4, AgO.NO_5$. Von Nicholson dargestellt; wird erhalten, wenn man einen Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd zu einer wässerigen oder alkoholischen Caffeïnlösung gießt. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich die Doppelverbindung in weißen, krystallinischen Halbkugeln aus, welche sich fest an die Gefäßswände anhängen. Durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren werden sie vollkommen rein erhalten. Im trockenen Zustande erleiden sie am Lichte keine Veränderung, feucht jedoch färben sie sich violett. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser oder Alkohol; über 100° C. erhitzt, zerlegt sich die Verbindung, unter Verflüchtigung von Caffeïn und Zurücklassung von metallischem Silber.

Caffeïngoldchlorid: $C_{16}H_{10}N_4O_4, H\,Cl + Au_2Cl_3$. Entsteht, nach Nicholson, beim Vermischen von überschüssigem Goldchlorid mit einer concentrirten Auflösung von Caffeïn in Chlorwasserstoffsäure, in Form eines schön citronengelben Krystallbreies, welcher, nach dem Waschen mit kaltem Wasser, aus seiner alkoholischen Lösung in langen, orangegelben Nadeln auskrystallisirt. Sie besitzen einen höchst metallischen Geschmack und lösen sich in Alkohol und Wasser. Die Lösung wird in höherer Temperatur unter Abscheidung von metallischem Golde zersetzt.

Caffeïnplatinchlorid: $C_{16}H_{10}H_4O_4, H\,Cl + Pt\,Cl_2$. Bildet sich, nach Nicholson, beim Vermischen der kalten Lösungen von Caffeïn in Chlorwasserstoffsäure mit Platinchlorid als orangegelber Niederschlag. Werden die Lösungen heiß gemischt, so erhält man beim Erkalten körnige Krystalle, welche nach kurzem Waschen mit Alkohol vollkommen rein sind. Wenig löslich in Wasser, Alkohol oder Aether; verändern sich nicht am Lichte.

Caffeïnquecksilberchlorid: $C_{16}H_{10}N_4O_4.2HgCl$. Entsteht, nach Nicholson und Hinterberger, wenn man eine wässerige, alkoholische oder chlorwasserstoffsaure Lösung von Caffeïn mit einem Ueberschusse von Quecksilberchlorid versetzt. Nach einigen Augenblicken scheidet sich eine solche Menge kleiner Krystallnadeln ab, dass die ganze Flüssigkeit zu einem Brei erstarrt. Durch gelindes Erwärmen lösen sich die Krystalle wieder auf, worauf nun lange, seideglänzende, theilweise sternförmig gruppirte Krystalle anschießen. Sie sind sehr löslich in Alkohol, Wasser, Chlorwasserstoffsäure und Oxalsäure, und scheinen mit letzterer eine krystallinische Verbindung einzugehen; in Aether sind sie fast unlöslich. Erleidet beim Sieden keine Veränderung.

Caffeïnquecksilbercyanid. Wird erhalten beim Vermischen einer heißen alkoholischen Caffeïnlösung mit einer weingeistigen Lösung von Quecksilbercyanid. Beim Erkalten setzen sich Krystalle der Doppel-

verbindung ab, welche denen der Quecksilberchloridverbindung sehr ähnlich sind.

Caffeïnpalladiumchlorür. Eine chlorwasserstoffsaure Caffeïnlösung giebt mit Chlorpalladium einen braunen Niederschlag; aus dem Filtrate scheidet sich nach einiger Zeit eine andere Verbindung in Form von gelben Schuppen aus, dem Bleijodid sehr ähnlich.

Durch Kochen von Caffeïn mit Einsenchlorid schlägt sich beim Erkalten eine rothbraune Fällung nieder, welche vollkommen löslich in Wasser und, nach Nicholson, wahrscheinlich eine Doppelverbindung ist.

*Gr.*

* Caincasäure. Caincabitter oder Caincin (s. Bd. II, S. 16). Nach Rochleder und Hlasiwetz[1]) besteht diese schwache Säure aus $C_{16}H_{13}O_7$, und enthält demnach 1 Aeq. HO weniger als Liebig und Pfaff gefunden hatten. Sie ist eine der Gallusgerbsäure analoge gepaarte Verbindung eines Kohlenhydrats.

Zur Darstellung der Säure, welche neben Caffeegerbsäure sich hauptsächlich in der Rinde der Wurzel, weniger in dem Holze findet, wird die bei + 100° getrocknete Wurzel zerstofsen, wobei sich die Rinde leicht vom Holze trennt, die gepulverte Wurzelrinde mit Weingeist ausgekocht, und das Filtrat mit weingeistiger Bleizuckerlösung gefällt. Der gelbe Niederschlag enthält hauptsächlich caffeegerbsaures Bleioxyd, etwas caincasaures Bleioxyd und Bleisalze unorganischer Säuren, besonders von Phosphorsäure. Das Filtrat von diesem Niederschlag giebt, mit basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt, einen hellgelben Niederschlag, welcher gröfstentheils aus caincasaurem Bleioxyd, mit wenig caffeegerbsaurem Salz gemengt, besteht.

Der erste Niederschlag, welcher viel caffeegerbsaures Salz enthält, wird im Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, sodann nach dem Filtriren und Verjagen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs mit Bleizuckerlösung gefällt, und das Filtrat jetzt nochmals mit basisch-essigsaurem Bleioxyd niedergeschlagen. Dieser letztere reinere Niederschlag von caincasaurem Bleioxyd wird mit dem früher erhaltenen ähnlichen Niederschlag in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und das Filtrat eingedampft, worauf man es einige Zeit stehen lässt. Es bildet sich ein Haufwerk mikroskopischer, vierseitiger Prismen, welche nach dem Filtriren abgewaschen und zwischen Papier abgepresst, dann in wenig siedendem Wasser, mit Zusatz von etwas Weingeist, gelöst und umkrystallisirt werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wird eine krystallinische Masse, aus feinen, weissen Nadeln bestehend, erhalten. Die Eigenschaften dieser reinen Caincasäure sind die früher erwähnten.

Aetzendes Kali bewirkt eine eigenthümliche Zersetzung der Caincasäure, wobei sich eine neue, gallertartige Säure, die Chiococcasäure bildet, dieselbe, welche durch Einwirkung von verdünnten Säuren auf Caincasäure entsteht. Um sie zu erhalten, versetzt man die wässerige Lösung der Caincasäure mit verdünnter Säure und erwärmt. Dabei wird sie trübe, und selbst schleimig, wenn die Lösung concentrirt ist, beim Zusatz von Wasser scheidet sich die gallertartige Masse ab.

---

[1]) Rochleder u. Hlasiwetz, Sitzungsberichte der Kais. Akad. d. W. Bd. V. S. 6; der Annalen der Chem. u. Pharm. LXXVI, p. 338, u. Journal für pract. Chemie von Erdmann LI, S. 417. — Pharm. Centralblatt 1851, S. 69. — Chem. Gazette 1851, p. 121. — Jahresbericht von Liebig u. Kopp, 1850, S. 387.

Oder es wird die Caincasäure in concentrirte Kalilösung gebracht, und, mit Zusatz von einigen Stückchen Kalihydrat, in einer Silberschale erwärmt, wobei sie unter Aufschäumen sich gelblich färbt. Nach dem Erkalten wird die bräunlich gelbe Masse in Wasser gelöst, und durch Essigsäure die Chiococcasäure als eine gallertartige Masse gefällt, die Gallerte zwischen Leinen abgepresst, und dann in wasserhaltendem Weingeist gelöst, woraus sie sich beim Erkalten fast vollständig abscheidet; wenn der Weingeist nicht zu stark war. Ist die Säure noch gefärbt, so wird sie durch wiederholtes Auflösen in wässerigem Weingeist gereinigt.

Für die Chiococcasäure haben R. und H. die Formel $C_{12}H_9O_3$ aufgestellt; darnach wird aus der Caincasäure, $C_{16}H_{13}O_7$, die neue Säure erhalten unter Abscheidung eines Kohlenhydrates $C_4H_4O_4$, welches, nach Rochleder, Traubenzucker ist; denn als Caincasäure mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt und die Säuren dann durch Barytwasser neutralisirt wurden, ward eine fade süfslich schmeckende, gelbliche Masse erhalten, welche die Reactionen des Traubenzuckers gab. Demnach könnte die Formel der Caincasäure, $C_{16}H_{13}O_7$, verdreifacht und als $C_{48}H_{39}O_{21}$, d. i. 3 Aeq. Chiococcasäure ($C_{36}H_{27}O_9$) + 1 Aeq. Traubenzucker $C_{12}H_{12}O_{12}$ betrachtet werden; aber die Formel $C_{16}H_{13}O_7$ (und also auch ein Multiplum desselben) stimmt weder mit der gefundenen Zusammensetzung der Caincasäure, noch mit der der Salze überein, und eben so wenig ist die Formel der Chiococcasäure, die Hlasiwetz [1]) später für Chinovasäure erklärte, als feststehend zu betrachten. Es muss deshalb einer ferneren Untersuchung vorbehalten bleiben, sowohl die Zusammensetzung der Säuren, wie die interessante Metamorphose derselben festzustellen.

Die Chiococcasäure ist, frisch gefällt, der Kieselsäure-Gallerte ähnlich; sie trocknet zu einer hornartigen, leicht zerreiblichen Masse ein; im Vacuum getrocknet, ist sie weifs, bei 100° getrocknet, gelblich grau gefärbt; beim stärkern Erhitzen färbt sie sich schwarz, und wird zersetzt, wobei sich eine geringe Menge glänzender Krystalle bildet, während hauptsächlich ein dickflüssiges Oel überdestillirt, welches nach Weihrauch und Petroleum riecht; zugleich reagirt das Destillat sauer. Ihrer Zusammensetzung nach enthält die Chiococcasäure die Elemente eines dem Terpentinöl isomeren Oels und Ameisensäure: $C_{12}H_7O_3 = C_{10}H_8 + C_2HO_3$.

Die weingeistige Lösung der Chiococcasäure wird durch Bleizuckerlösung weifs gefällt; der mit Weingeist gewaschene und bei 100° getrocknete Niederschlag enthält 9 Aeq. Bleioxyd auf 16 Aeq. Chiococcasäure: $9PbO.C_{192}H_{141}O_{48}$. *Fe.*

## *Caincasaure Salze (s. Bd. II, S. 17).

Caincasaures Bleioxyd: $PbO.C_{16}H_{13}O_7$. Eine weingeistige Lösung der Säure wird mit einer weingeistigen Lösung von Bleizucker gefällt. Es scheidet sich eine nicht bedeutende Menge des Salzes als weifser Niederschlag ab. Die Analyse gab 1 Aeq. Wasserstoff weniger, als der aufgestellten Formel entspricht.

Basisch caincasaures Bleioxyd: $5PbO.3C_{16}H_{13}O_7 + 3HO$, wird erhalten durch Fällen einer weingeistigen Lösung von Caincasäure mit Bleiessig; der Niederschlag ist schleimig und schwer auszuwaschen.

---

[1]) Wien. Acad. Ber. Bd. VI, S. 265. — Annalen d. Chem. Bd. LXXIX, S. 129.

Caincasaurer Kalk: $4CaO.10C_{16}H_{13}O_7 + 15HO$. Dieses Salz ist in dem weingeistigen Auszug der Wurzelrinde schon enthalten; es fällt mit dem Bleisalz nieder, und bleibt, nach Zersetzung des letzteren durch Schwefelwasserstoff, in der Lösung. Wird dieselbe dann mit viel wasserfreiem Weingeist vermischt, so fällt das saure Kalksalz in weifsen Flocken nieder, die mit Alkohol ausgewaschen und bei 100° getrocknet werden. *Fe.*

Calain, eine Legirung von 126 Thln. Blei, 17½ Thln. Zinn, 1¼ Thln. Kupfer mit einer Spur Zink. Aus dieser Legirung werden die dünnen Blättchen gewalzt, mit welchen man in China die Theekisten auslegt. (Wittstein's etymol.-chem. Handwörterbuch). *Fe.*

Calcium, Bestimmung und Trennung desselben von anderen Elementen.

Zur quantitativen Bestimmung des Calciums bei Analysen hat man verschiedene Methoden. Findet sich dasselbe in einer Verbindung, welche in Alkohol löslich ist, z. B. als Chlorcalcium, salpetersaurer Kalk u. s. w., so setzt man Schwefelsäure und dann Alkohol hinzu, wodurch ein Niederschlag von schwefelsaurer Kalkerde entsteht. Diesen wäscht man mit Weingeist, worin er unlöslich ist, und glüht ihn darauf. Aus dem Gewichte des Rückstandes wird der Gehalt an Kalkerde berechnet. Wenn aber die Flüssigkeit, in welcher das Calcium bestimmt werden soll, noch andere Substanzen enthält, zumal solche, welche nicht in Alkohol unlöslich oder schwerlöslich sind, so wird das Calcium mit Oxalsäure oder oxalsaurem Ammoniak niedergeschlagen. Weil jedoch die oxalsaure Kalkerde in Säuren und selbst in Oxalsäure löslich ist, so muss hierbei die Flüssigkeit neutral seyn. Ist dieselbe sauer, so wird sie zuvor mit Ammoniak etwas übersättigt, wodurch jedoch kein Niederschlag entstehen darf. Bedient man sich der Oxalsäure als Fällungsmittel, so hat man darauf zu achten, dass hinreichend Ammoniak vorhanden sey, damit die Flüssigkeit durch die hinzugesetzte Säure nicht sauer werde. Wollte man den entstandenen Niederschlag von oxalsaurem Kalk sogleich filtriren, so würde er mit durch's Filter gehen; man muss ihn daher an einer warmen Stelle erst vollkommen absetzen lassen. Man darf auch deshalb mit dem Filtriren nicht zu sehr eilen, weil die vollständige Fallung der oxalsauren Kalkerde erst nach einiger Zeit erfolgt. Der filtrirte und ausgesüfste Niederschlag wird getrocknet und im Platintiegel geglüht. Man bemerkt dabei eine schwache blaue Flamme, welche von Kohlenoxydgas herrührt; die geglühte Masse nimmt eine grauliche Farbe an, welche aber bei längerem Erhitzen wieder verschwindet Hierdurch wird der oxalsaure Kalk in kohlensauren Kalk verwandelt; weil dieser aber in der Hitze leicht etwas Kohlensäure verliert, wodurch man zu einem falschen Resultate kommen würde, so muss man den Verlust dadurch auszugleichen suchen, dass man den kohlensauren Kalk, nachdem man ihn gewogen hat, im Tiegel gleichmäfsig mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak befeuchtet, gelinde glüht und wieder wiegt. Ein bei der zweiten Wägung sich etwa findendes Uebergewicht rührt von hinzugetretener Kohlensäure her. Aus dem Gewichte des kohlensauren Kalks wird das Calcium oder die Kalkerde berechnet.

Eine dritte Methode zur Bestimmung des Calciums besteht darin, dass man die Auflösung mit kohlensaurem Ammoniak fällt, dem etwas

Aetzammoniak hinzugefügt worden ist. Dieser Zusatz ist nöthig, weil das kohlensaure Ammoniak oft zweifach-kohlensaures Salz enthält, wodurch das Calcium nicht vollständig gefällt wird. Den Niederschlag wäscht man aus und trocknet oder glüht ihn gelinde. Aus dem Gewichte desselben wird das Calcium berechnet.

Was die Trennung des Calciums von anderen Elementen betrifft, so kann hier nur auf die häufiger bei Analysen vorkommenden Fälle Rücksicht genommen werden. Von den durch Schwefelwasserstoffgas aus sauren, oder durch Schwefelalkalien aus neutralen Lösungen fällbaren Metallen trennt man das Calcium oder dessen Oxyd, die Kalkerde, gemeiniglich durch Schwefelwasserstoffgas oder Ammoniumsulfhydrat. Letzteres findet sich alsdann in der von den gefällten Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit. Von der Thonerde scheidet man die Kalkerde durch Fällung der ersteren mit Aetzammoniak. Hierbei hat man jedoch gewisse Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten. Die Kalkerde wird nämlich zwar nicht durch Aetzammoniak niedergeschlagen, wenn aber dieses Gelegenheit hat, aus der Luft Kohlensäure anzuziehen, so entsteht ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk, welcher sich der gefällten Thonerde beimischt. Aus diesem Grunde muss man bei der Operation einen grofsen Ueberschuss von Ammoniak vermeiden, möglichst rasch filtriren und den Trichter während des Filtrirens mit einer Glasplatte bedecken. Man kann auch folgendes Verfahren beobachten: die Flüssigkeit, welche Thonerde und Kalkerde enthält, wird mit Ammoniak bis zur beginnenden Fällung versetzt, der Niederschlag in ein wenig Essigsäure wieder aufgelöst, dann etwas essigsaures Ammoniak hinzugefügt und nun die Kalkerde mit oxalsaurem Ammoniak gefällt. Aus der Lösung schlägt man die Thonerde, unter Zusatz von Salmiak, mit Ammoniak nieder.

Zur Trennung der Kalkerde von der Talkerde kann man, nach Anthon, das neutrale wolframsaure Natron anwenden, wodurch nur wolframsaure Kalkerde gefällt wird. Hierbei muss jedoch die zu fällende Flüssigkeit neutral seyn. Gebräuchlicher ist die folgende Methode: man setzt zu der Flüssigkeit, in welcher sich die zu trennenden Substanzen befinden, wenn dieselbe nicht schon ein Ammoniaksalz enthält, eine hinreichende Menge Salmiak und dann Aetzammoniak. Bringt letzteres einen Niederschlag hervor, so muss noch mehr Salmiak hinzugefügt werden. Ist die Flüssigkeit sauer, so wird durch Neutralisation derselben mit Ammoniak ein Ammoniaksalz gebildet, und ein fernerer Zusatz von Salmiak ist nur dann noch nöthig, wenn bei der Uebersättigung mit Aetzammoniak ein Niederschlag entsteht. Hierauf fällt man die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak aus. Die Talkerde, obwohl sie mit Oxalsäure gleichfalls einen in Wasser unlöslichen Niederschlag giebt, wird hier durch das Ammoniaksalz in Auflösung erhalten. Nach R. Phillips u. Cooper kann man Kalkerde von Talkerde auf die Art scheiden, dass man sie in schwefelsaure Salze verwandelt, diese glüht, um einen etwaigen Ueberschuss der Säure zu verjagen, die geglühte Masse wiegt und dann mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde auswäscht. Hiervon wird nur die schwefelsaure Talkerde aufgelöst, die schwefelsaure Kalkerde bleibt zurück. Diese wird nun geglüht und gewogen; durch den Gewichtsunterschied findet man die Menge der schwefelsauren Talkerde und berechnet aus den schwefelsauren Salzen die Mengen der in ihnen enthaltenen Erden. Diese Methode ist dadurch unsicher, dass man nicht weiss, wann alle Talkerde ausgewaschen



Digitized by Google

ist, und ungenau insofern, als das Filter der schwefelsauren Kalkerde mit einer Auflösung derselben getränkt zurückbleibt, wodurch ihr Gewicht nothwendig etwas vermehrt werden muss.

Döbereiner benutzt zur Trennung der Kalkerde von der Talkerde das Verhalten des Chlormagnesiums zu Sauerstoffgas oder chlorsaurem Kali in der Hitze; es bildet sich nämlich aus letzterem unter Chlorentwickelung Talkerde, während die Chlorverbindung des Calciums hierdurch keine Zersetzung erleidet. Demnach verwandelt man die beiden Erden in Chlormetalle, setzt der Auflösung derselben in Wasser die Hälfte der angewandten Substanz an chlorsaurem Kali zu, bringt zur Trockne und glüht, bis sich kein Chlor mehr entwickelt. Der geglühte Rückstand wird mit Wasser behandelt, welches das unzersetzte Chlorcalcium nebst Chlorkalium aufnimmt und die Talkerde zurücklässt.

Von der Strontianerde wird die Kalkerde, nach Stromeyer, folgendermaafsen geschieden: man sucht beide als kohlensaure Verbindungen niederzuschlagen, welche ausgesüfst werden. Darauf übergiefst man sie mit etwas Wasser, dem man nach und nach so viel Salpetersäure hinzufügt, als zur Auflösung nöthig ist. Ein Ueberschuss von Säure ist sorgfältig zu vermeiden; man muss deshalb, wenn die Flüssigkeit sich der Neutralität nähert, immer nur kleine Portionen hinzufügen und dazwischen jedesmal erwärmen. Die Auflösung wird alsdann in einer Flasche bis zur Trockne gebracht und die Flasche hierauf gut verschlossen, bis sie kalt geworden ist. Nun übergiefst man die Salzmasse mit dem doppelten Volum an absolutem Alkohol und schüttelt damit öfters um, ohne zu erwärmen. Dadurch löst sich salpetersaure Kalkerde auf, der salpetersaure Strontian aber bleibt ungelöst zurück. Nachdem sich letzterer völlig abgesetzt hat, filtrirt man durch ein gewogenes Filter, wäscht das Strontiansalz mit absolutem Alkohol, wobei der Trichter stets mit einer Glasplatte bedeckt gehalten wird, und wiegt es nach dem Trocknen. Aus dem Filtrate schlägt man die Kalkerde am bequemsten durch Schwefelsäure nieder.

Um Kalkerde von Baryterde zu trennen, kann man zwei verschiedene Wege einschlagen. Nach der einen Methode sucht man die Erden in Chlormetalle zu verwandeln, welche man in einem tarirten Platintiegel glüht und darnach ihr Gewicht bestimmt; bringt sie hierauf in eine mit einem Stöpsel verschliefsbare Flasche und behandelt sie darin mit absolutem Alkohol, welcher blofs das Chlorcalcium auflöst und das Chlorbaryum zurücklässt. Man filtrirt und wäscht letzteres mit absolutem Alkohol aus, trocknet und wiegt. Aus dem Filtrate schlägt man die Kalkerde am bequemsten mit Schwefelsäure nieder. Da das Chlorbaryum in Alkohol nicht völlig unlöslich ist, so giebt diese Scheidungsmethode kein ganz genaues Resultat. Besser ist die folgende: die Flüssigkeit, worin sich die Salze der Erden, gleichviel mit welcher Säure, aufgelöst befinden, wird sehr stark verdünnt und dann so lange mit Schwefelsäure versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Bei hinreichender Verdünnung schlägt sich nur schwefelsaurer Baryt nieder, die schwefelsaure Kalkerde bleibt aufgelöst; war die Verdünnung aber nicht hinreichend, so enthält der Niederschlag auch von letzterer mehr oder weniger, was durch Auswaschen entfernt werden muss. Wegen der Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Kalks ist diefs eine langwierige Arbeit, die auch durch Anwendung von warmem Wasser nicht abgekürzt werden kann, da der schwefelsaure Kalk in demselben nicht löslicher ist

als in kaltem Wasser. Nach dem völligen Aussüfsen wird das Gewicht der schwefelsauren Baryterde bestimmt. Das Filtrat übersättigt man mit Ammoniak und schlägt die Kalkerde daraus mit Oxalsäure oder oxalsaurem Ammoniak nieder. Bei Anwendung dieser Methode hat man darauf zu sehen, dass die Flüssigkeit, woraus der Baryt gefällt werden soll, kein freies Ammoniak enthält, weil sich sonst aus der Auflösung die schwefelsaure Kalkerde beim Zutritt der Luft als kohlensaurer Kalk niederschlägt, welcher das Gewicht des Barytniederschlags vermehrt.

Hat man Kalkerde von Strontian- und Baryterde zu trennen, so kann dieſs auf folgende Art geschehen: man fällt die Erden gemeinschaftlich durch kohlensaures Ammoniak, dem etwas Aetzammoniak zugesetzt worden ist, indem man zugleich gelinde erwärmt. Der Niederschlag wird mit Salzsäure behandelt, die Auflösung zur Trockne gebracht und die Salzmasse geglüht. Mit absolutem Alkohol zieht man hierauf das Chlorstrontium und Chlorcalcium aus derselben aus und filtrirt das zurückgebliebene Chlorbaryum ab. Aus der alkoholischen Flüssigkeit entfernt man den Alkohol und sucht durch Zusatz von Salpetersäure die darin enthaltenen Chlormetalle in salpetersaure Salze zu verwandeln, welche nach der früher angegebenen Methode durch absoluten Alkohol geschieden werden. Besser ist es jedoch, aus der Flüssigkeit, welche die drei Erden aufgelöst enthält, zuerst die Baryterde durch Kieselfluorwasserstoffsäure zu fällen, die filtrirte Flüssigkeit, nach Zusatz von Schwefelsäure, zur Trockne zu bringen und den Rückstand von schwefelsaurer Strontian- und Kalkerde zu glühen. Man verwandelt diese hierauf durch Schmelzen mit dem dreifachen Gewicht an kohlensaurem Natron in kohlensaure Salze, welche mit Salpetersäure behandelt und nach der früher beschriebenen Methode getrennt werden. Wackenroder gründet auf das verschiedene Verhalten der schwefelsauren Salze von Baryt, Strontian und Kalk gegen Chlornatrium eine Scheidungsmethode derselben. Schwefelsaurer Kalk ist nämlich in Chlornatrium auflöslich und wird aus dieser Lösung durch Schwefelsäure nicht wieder gefällt; schwefelsaurer Strontian löst sich gleichfalls in Chlornatrium, wenn auch viel langsamer als schwefelsaurer Kalk, aber Schwefelsäure fällt die Verbindung aus der Auflösung wieder aus; schwefelsaurer Baryt ist in Chlornatrium ganz unlöslich.

Die Scheidung der Kalkerde von den Alkalien hat keine Schwierigkeit. Man fällt jene durch oxalsaures Ammoniak, dampft die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne ab, glüht und wiegt den Rückstand. Waren die Basen in einer durch Glühhitze nicht zersetzbaren Säure, z. B. in Salzsäure, aufgelöst, so erhält man die fixen Alkalien im Rückstande als Chlormetalle. Etwa in der Flüssigkeit vorhandene ammoniakalische Salze, Chlorammonium oder dergleichen, so wie ein Ueberschuss von oxalsaurem Ammoniak werden durch das Glühen verflüchtigt oder zerstört. *Wp.*

## Calciumoxyd s. Kalk.

## Calciumoxydhydrat s. Kalkhydrat.

**Calciumsalze.** Das Calcium hat nur ein Oxyd, bekannt unter dem Namen Kalk oder Kalkerde, welches mit den Sauerstoffsäuren Salze bildet. Aufserdem verbindet sich das diesem Oxyde entsprechende

Monosulfuret des Calciums, als Schwefelbase, mit den Sulfiden des Wasserstoffs, Kohlenstoffs, des Arseniks u. s. w. zu Schwefelsalzen. Die den Schwefelsalzen analogen Selen- und Tellur-Salze des Calciums sind nicht bekannt. Endlich tritt das Calcium auch mit den Salzbildern: Chlor, Brom, Jod, Fluor und Cyan zu Haloidsalzen zusammen und zwar immer nur in einem Verhältnisse, nämlich: 1 Aeq. Calcium mit einem Aeq. des fraglichen Salzbilders.

Das Calcium hat grofse Verwandtschaft zu den elektronegativen Stoffen. Das Oxyd desselben scheidet als Salzbasis alle übrigen Basen aus ihren Salzen ab, ausgenommen die Alkalien und die alkalischen Erden, Baryt und Strontian. Auch das Ammoniak wird aus seinen Salzen durch die Kalkerde ausgetrieben.

Die Calciumsalze sind grofsentheils krystallisirbar, wenn auch schwierig; sie sind farblos, nur die mit solchen elektronegativen Körpern, welche an sich gefärbt sind oder gefärbte Salze geben, haben eine entsprechende Farbe. Die Haloidsalze des Calciums sind grofsentheils sehr leicht in Wasser löslich, ja sie zerfliefsen an der Luft; dagegen sind von den Sauerstoffsalzen wohl eben so viele schwerlöslich oder unlöslich, als es deren lösliche giebt. Viele Calciumsalze sind auch in Alkohol löslich. Die auflöslichen Calciumsalze haben einen bittern, stechenden Geschmack, ähnlich dem der Baryumsalze, und reagiren neutral, wofern sie nicht basisch sind. Zur Bildung von basischen Salzen hat übrigens das Calcium grofse Neigung. Die meisten derselben sind in Wasser unlöslich. Einige Calciumsalze sind schmelzbar, andere nicht.

Das Calcium unterscheidet sich in seinen in Wasser löslichen oder sonst durch geeignete Mittel aufgelösten Verbindungen von denen der sogenannten schweren Metalle dadurch, dass es weder von Schwefelwasserstoff, noch von Ammoniumsulfhydrat gefällt wird, von den Alkalien dadurch, dass es mit kohlensaurem Ammoniak einen Niederschlag giebt. Von Aetzammoniak wird es nicht niedergeschlagen und unterscheidet sich dadurch von der Thonerde und Beryllerde. Mit Schwefelsäure giebt es, wie Baryt und Strontian, einen Niederschlag, aber dieser ist viel auflöslicher als der der beiden anderen Basen und erscheint deshalb in verdünnten Auflösungen gar nicht. Baryt wird überdies von Kieselfluorwasserstoffsäure gefällt, Kalkerde aber nicht. Von der Talkerde unterscheidet sich das Calcium in seinen Auflösungen dadurch, dass es auch bei Gegenwart von Ammoniaksalzen mit Oxalsäure oder oxalsaurem Ammoniak einen unlöslichen Niederschlag giebt, was mit jener nicht der Fall ist. Oxalsäure ist überhaupt das vorzüglichste Reagens auf Calcium. Die in Alkohol löslichen Calciumsalze färben die Flamme desselben roth, ähnlich wie Strontiansalze, doch ist die Färbung bei jenen mehr gelb, bei diesen mehr purpurroth. *Wp.*

Calciumsulfydrat. Formel: $CaS.\dot{H}S$. Dieses Salz wird erhalten, indem man unter fortwährendem Umrühren Schwefelwasserstoffgas in eine hinreichend verdünnte wässerige Auflösung von Kalkerdehydrat oder von Schwefelcalcium hineinleitet, so lange Absorption stattfindet. Ist nicht Wasser genug vorhanden, so verwandelt sich das Kalkhydrat zwar in Schwefelcalcium, aber die Sättigung mit dem Gase ist nicht vollständig und das Schwefelcalcium geht nur theilweise in das Sulfhydrat über. Eben so wenig gelingt es, das Salz durch Vermischen gesättigter Lösungen von Chlorcalcium und Kaliumsulfhydrat darzustellen, in-

dem dabei, unter Bildung eines schleimigen Niederschlags, die gröfste Menge des Schwefelwasserstoffs mit Aufbrausen entweicht. Dagegen entsteht es, wenn man Schwefelcalcium wiederholt mit Wasser auskocht, indem jenes sich mit diesem in Kalkhydrat und Calciumsulfhydrat umsetzt, wovon das erstere wegen seiner geringeren Löslichkeit zuletzt fast allein zurückbleibt.

Die Auflösung des Calciumsulfhydrats schmeckt scharf, bitter und hepatisch. Sie reagirt alkalisch und wirkt schwach ätzend. Man kann daraus das Calciumsulfhydrat nicht krystallisirt erhalten, selbst nicht durch Abdampfen in Wasserstoffgas oder im luftleeren Raume. Die Lösung lässt sich zwar bedeutend concentriren, aber sobald das Salz sich abzusetzen anfangt, entwickelt sich Schwefelwasserstoff und Schwefelcalcium schiefst in seideglänzenden Prismen an. Beim Eintrocknen der Masse bläht sie sich unter fortwährender Gasentwickelung auf und es bleibt zuletzt ein Rückstand, aus dem Manganchlorür keine Spur von Schwefelwasserstoffgas mehr frei macht. Geschieht die Concentration in einer lufthaltigen Retorte, so entweicht mit dem Wasserdampfe zugleich Schwefelwasserstoff, es setzt sich, falls man die Auflösung des Sulfhydrats durch Kochen von Schwefelcalcium mit Wasser erhalten hat, Kalkhydrat ab, welches etwas Schwefelcalcium enthält, später schlägt sich schwefligsaurer Kalk als weifses Pulver nieder und zuletzt bilden sich goldgelbe Krystalle, welche eine Verbindung von Fünffach-Schwefelcalcium mit Kalk und Wasser sind, nach der Formel $CaS_5 + 5CaO + 20$ aq. (Rose). Diese Zersetzung geht so vor sich, dass der durch den Luftzutritt gebildete unterschwefligsaure Kalk, indem er sich in schwefligsaures Salz verwandelt, Schwefel an einen Theil des durch das Freiwerden von Schwefelwassertoffgas gebildeten Schwefelcalciums abgiebt, wodurch dies in Fünffach-Schwefelcalcium verwandelt wird, welches sich dann mit Kalk und Wasser verbindet und die gelben Nadeln darstellt. *Wp.*

**Californin.** So nennt Winckler [1]) einen Bitterstoff, den er aus der Rinde von *China California* dargestellt hat. Er wird auf folgende Art gewonnen: nachdem die Rinde mit Aether von einem geschmacklosen, fettartigen Körper befreit worden ist, erschöpft man sie in der Wärme mit Weingeist. Letzterer wird verdunstet und der Rückstand mit Wasser behandelt, worin er sich zum Theil auflöst. Der wässerigen Lösung setzt man Bleizucker zu, so lange ein Niederschlag entsteht, filtrirt, entfernt den Ueberschuss des Bleis mit Schwefelwasserstoff, filtrirt wieder und bringt das Filtrat durch Abdampfen zur Extractconsistenz. Das Extract wird dann in Alkohol von 90 Proc. aufgelöst, die Auflösung mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und mit Aether vermischt, welcher den Bitterstoff abscheidet. Er ist goldgelb, ohne Zeichen von Krystallisation, löst sich reichlich mit goldgelber Farbe in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether. Er schmeckt ähnlich dem Salicin, wird aber von Schwefelsäure nicht geröthet und aus seinen wässerigen Lösungen weder durch Gerbstoff, noch durch Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Eisenchlorid oder neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt. *Wp.*

**Callutannsäure.** Formel der wasserfreien Säure =

---

[1]) Buchner's Repert. Bd. XXXII. S. 20.

$C_{14}H_{12}O_8$, der wasserhaltigen $C_{14}H_{13}O_9$ oder $C_{14}H_{12}O_8.HO$.[1]) Diese zu den Gerbsäuren gehörige Substanz wurde von Rochleder aus dem gemeinen Heidekraut, *Calluna vulgaris*, dargestellt. Das Kraut ohne die Wurzel wird mit Weingeist ausgekocht und von dem Decocte der Weingeist im Wasserbade abgezogen. Den Rückstand mischt man mit Wasser und filtrirt den dadurch entstandenen grünen Niederschlag von Fett, Chlorophyll u. dgl. ab. Das Filtrat wird mit essigsaurem Bleioxyd niedergeschlagen, der Niederschlag gewaschen und mit sehr verdünnter Essigsäure behandelt, worin er nur theilweise löslich ist. Die filtrirte Lösung versetzt man mit basisch-essigsaurem Bleioxyd in geringem Ueberschuss, wodurch ein Niederschlag von der Farbe des Chromgelbs entsteht. Diesen vertheilt man in Wasser und zersetzt ihn mit Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit bringt man in eine Retorte, durch welche ein Strom von Kohlensäure geleitet wird und dampft sie im Chlorcalciumbade ab. Dabei bleibt wasserhaltige Callutannsäure als eine bernsteingelbe, geruchlose Masse zurück. Mit Alkalien und alkalischen Erden, so wie mit Silberoxyd lässt sich keine Verbindung der Callutannsäure darstellen, indem die ersteren Salze sich rasch oxydiren, das Silberoxyd aber reducirt wird. Mit Eisenchlorid giebt sie eine grüne Färbung, mit basisch-essigsaurem Bleioxyd, so wie mit Zinnochlorid schön gelb gefärbte Niederschläge. Rochleder hat zwei Bleisalze untersucht, welche folgenden Formeln entsprechen: $2(PbO.C_{14}H_{12}O_8) + PbO.HO$ und $3(2\,PbO.C_{14}H_{12}O_8) + (2\,PbO.HO.)$ Der mit Zinnchlorid entstandene Niederschlag hatte die Zusammensensetzung $3\,SnO_2 2.C_{14}H_{12}O_8 + 4\,(SnO_2.HO)$.

Die Callutannsäure kann als Farbstoff für wollene Zeuge gebraucht werden. Eine wässerige Lösung derselben, mit Zinnchlorid und einigen Tropfen Salzsäure versetzt und zum Sieden erhitzt, färbt mit Alaun gebeizte Wolle, je nach der Concentration und Zeitdauer, schwefelgelb bis chromgelb. Eine wässerige Lösung von Callutannsäure mit verdünnten Mineralsäuren erhitzt, verliert Wasser oder die Elemente desselben und geht in einen gelbrothen Farbstoff über, den Rochleder Calluxanthin nennt. Am besten gelingt die Darstellung desselben, wenn man zu einer heifsen, wässerigen, concentrirten Lösung tropfenweise concentrirte Schwefelsäure hinzusetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Calluxanthin in gelben Flocken aus. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser und in Alkohol leicht löslich. Auch in alkalischen Flüssigkeiten löst es sich auf, zieht aber rasch Sauerstoff an und wird dann von verdünnten Säuren in rothbraunen Flocken gefällt. Das bei 100 °C getrocknete Calluxanthin hat die Zusammensetzung: $C_{14}H_{10}O_7$. *Wp.*

## Calluxanthin s. d. Art. Callutannsäure.

## * Calomel, *Chloretum hydrargyri*, *Hydrargyrum muriaticum mite*, *Mercurius dulcis*, *Draco mitigatus*, *Manna metallorum*, *Panacea mercurialis*, *Aquila alba*, *Protochlorure de mercure*, Quecksilberchlorür, salzsaures Quecksilberoxydul, versüfster Quecksilbersublimat, Einfach Chlorquecksilber. Formel: $Hg_2Cl$. Vergl. Bd. II, p. 24.

Mohr hat die Bereitung des Calomels näher beschrieben: Das mit Zusatz von Alkohol bereitete und getrocknete Gemenge aus 4 Thln. Queck-

[1]) Sitzungsbericht d. Akad. d. Wissensch. zu Wien, math. naturw. Kl. Juli 1852.

silbersublimat und 3 Thln. Quecksilber breitet man vor der Sublimation in dünner Schicht über den Boden eines flachen, emaillirten, eisernen Topfes oder einer Porcellanschale aus, legt einen passenden Deckel auf und erhitzt nun auf dem Sandbade so lange, bis das Gemenge weifs geworden ist. Hierdurch werden noch Reste von Feuchtigkeit entfernt, welche sonst bei der Sublimation, indem sie sich im oberen Theile des Apparats verdichten und zurückfliefsen, eine Zersprengung desselben veranlassen können. Auch wird dadurch die Sublimation von metallischem Quecksilber vermieden, wovon das Calomel sonst gewöhnlich mehr oder weniger grau gefärbt ist, indem die Calomelbildung hier schon eingeleitet, ja meistens vollendet und überschüssiges Quecksilber verflüchtigt wird.

Die weifse Salzmasse bringt man alsdann in kurzhalsige, wohl ausgetrocknete Glaskolben, welche nur zu einem Viertel ihres Inhalts damit gefüllt werden dürfen, und stellt diese, nachdem sie mit Kreidestöpseln lose verstopft oder mit Schieferplatten bedeckt sind, auf eine Sandcapelle mit einer Sandschicht von einem halben Zoll am Boden, bedeckt die Wölbung derselben so weit mit Sand, dass dieser etwas über die Höhe des Gemenges innerhalb hinausgeht, und sublimirt bei allmälig gesteigerter Hitze, bis der Boden der Kolben rein ist. Um den Hals und die obere Wölbung derselben vor Hitze zu schützen, wodurch die Abkühlung und das Anlegen des Sublimats verhindert und ein Verlust herbeigeführt werden würde, kann man einen in der Mitte durchlöcherten, gewölbten irdenen Scherben über die Kolben stülpen. Die Bildung harter Krusten des Sublimats erreicht man, indem die Hitze nach schon vollendeter Sublimation noch eine Weile unterhalten wird. Es ist unzweckmäfsig, die noch heifsen Kolben mittelst Umschlagens nasser Tücher zu sprengen, weil man dadurch viele Glassplitter erhält; lässt man sie einige Tage stehen, so löst sich das Sublimat ziemlich gut von selbst von den Glaswänden ab und kann, nachdem man unterhalb desselben den Kolben mit Sprengkohle abgesprengt hat, in ganzen Stücken herausgenommen werden.

Schaffhäutl hat auf eine besondere Bereitungsart des Calomels aufmerksam gemacht, welche nicht unvortheilhaft zu seyn scheint, da sie geringe Kosten verursacht und Zeit erspart. Man mischt nämlich basisch-schwefelsaures Eisenoxyd, welches durch Rösten von Schwefelkies erhalten werden kann, mit Kochsalz und Quecksilber, welches sich auffallend leicht tödten lässt, unter Zusatz von Wasser, trocknet die Masse und unterwirft sie der Sublimation. Aus 20 Grammen schwefelsaurem Eisenoxyd (worin 3,456 Schwefelsäure) 5,102 Kochsalz und 17,45 Quecksilber, erhielt Schaffhäutl 19,03 Calomel in schönen, reinen Krystallen. Der Rechnung nach hätten 20 Thle. erzielt werden müssen. Beim ferneren Erhitzen sublimirte zwar noch ein wenig, dieſs war aber mit Eisenchlorid verunreinigt.

Zur Verdichtung und zugleich zur feinen Vertheilung der Calomeldämpfe hat Mohr wieder die Abkühlung in kalter Luft vorgeschlagen und zwei verschiedene Apparate angegeben. Der eine besteht aus einem kleinen Ofen von Sturzblech, welcher an zwei gegenüberliegenden Stellen runde Oeffnungen hat. Durch diese wird quer durch den Ofen eine thönerne Röhre geschoben, so dass ihre beiden Enden aufserhalb etwas hervorragen. Das eine Ende wird mit einem thönernen Pfropfe verschlossen, den man mit Lehm einsetzt. Derselbe hat in der Mitte ein Loch, in welches eine kupferne oder eiserne Röhre passt, die mit einem doppelten Blasebalge in Verbindung steht. An das andere Ende der Röhre

ist ein Trichter von Schwarzblech angebracht, dessen weitere Oeffnung eine weite thönerne Röhre umschliefst, welche in einen hölzernen Kasten mündet. Letzterer ist inwendig mit Glanzpapier überzogen und oben mit dichter Leinwand bespannt. Die im Ofen liegende Röhre wird zum dunkeln Glühen erhitzt und dann mit der zu sublimirenden Masse gefüllt. Man bringt den Blasebalg an und setzt ihn in Bewegung. Die in der Röhre befindlichen Dämpfe des Calomels werden durch den Luftstrom in den hölzernen Kasten getrieben, wo sie sich in Pulverform niederschlagen. Der kleine, in der Luft noch suspendirte Theil des Calomels wird von der Leinwand zurückgehalten, durch deren Poren die Luft entweicht.

Die Vorrichtung mit dem Blasebalge kann auch durch eine andere ersetzt werden. Man schliefst nämlich den hölzernen Kasten oberhalb der Leinwand mit einem trichterförmigen Deckel von Weifsblech, welcher in eine durch Aufsätze mehr oder weniger zu verlängernde Röhre ausläuft. Um diese Röhre herum ist ein kleiner Ofen in Gestalt einer Gallerie angebracht, welche an der Seite Zuglöcher hat und in der man ein Kohlenfeuer anmacht. Durch die Erhitzung der Luft in dem Rohre wird eine aufwärtssteigende Bewegung derselben bewirkt, die durch den ganzen Apparat geht, dessen anderes Ende man zu diesem Zwecke offen gelassen hat. Die Calomeldämpfe werden so mit fortgerissen und in den Verdichtungskasten getrieben.

Der zweite von Mohr beschriebene Apparat ist folgendermaafsen construirt: Der Calomelkörper liegt in einem Kolben von schwer schmelzbarem Glase in einem Windofen auf einem Drahtnetze oder Triangel. Der Hals des Kolbens ragt an der Seite durch eine Oeffnung des auf den Ofen passenden Doms in horizontaler Richtung hervor und mündet in ein grofses, hölzernes Fass, in dessen Seitenwand er nur durch ein wenig zwischengelegtes Papier befestigt ist. Dieser Oeffnung in dem Fasse gegenüber befindet sich eine zweite, durch welche mittelst eines durchbohrten Korks ein Glasrohr bis in den Bauch des Kolbens reicht, welches nach Aufsen mit einem Blasebalge communicirt. Hat nun der Calomelkörper in dem Kolben die zur Sublimation nöthige Hitze empfangen, so lässt man den Blasebalg spielen. Der dadurch erzeugte Luftstrom treibt die Dämpfe in das Verdichtungsgefäfs, durch dessen Leinwanddecke die Luft entweicht, während Calomel innerhalb in Wolken niedergeschlagen wird. *Wp.*

**Calophyllumharz** fliefst, nach Goudot, aus der geritzten Rinde von *Calophyllum Caloba*, eines in der südamerikanischen Provinz Maynas einheimischen Baumes. Frisch ist dasselbe farblos und durchsichtig, an der Luft wird es gelblich. Aus kochendem Alkohol krystallisirt es beim Erkalten leicht in schönen, rectangulären Prismen mit mehrfachen Abstumpfungsflächen. Die Zusammensetzung des krystallisirten Harzes entspricht, nach Lewy[1]) der Formel $C_{14}H_9O_4$. Aufser in Alkohol löst sich dasselbe auch in Aether, Oelen und Alkalien. Aus der ammoniakalischen Lösung lässt sich durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd keine constante Verbindung darstellen. Das specif. Gew. des Harzes ist = 1,12. Es schmilzt bei + 105°, erstarrt aber erst wieder bei + 90° C. Bei der trockenen Destillation giebt es brenzliches Oel und einen kohligen Rückstand. In Essigsäure löst es sich auf, in Schwefelsäure mit rother Farbe;

[1]) Compt. rend. XVIII, p. 242.

durch Wasser wird es unverändert gefällt. Chlor und Brom greifen dasselbe langsam an. Beim Erhitzen desselben mit zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure bildet sich Kohlensäure und Ameisensäure. Rauchende Salpetersäure giebt damit eine weifse, unkrystallisirbare, in Alkohol und Aether lösliche, in Wasser unlösliche, stickstoffhaltige Säure. Mit Salpetersäure von 30° bildet das Harz eine der Buttersäure gleichende, flüchtige Säure; im Rückstande findet sich Oxalsäure und aufserdem eine kleine Menge einer anderen, in Wasser löslichen, krystallisirbaren Säure, welche Kalksalze nicht fällt. *Wp.*

Camphamat nennt Gerhard die Camphaminsäure.

Camphamid. Normal-Camphamid. Camphoramid. Diese Verbindung ist noch nicht mit Sicherheit bekannt; sie würde die Zusammensetzung haben: $C_{20}H_{14}O_4, 2NH_2$ oder $C_{10}H_7O_2, NH_2$. Wird wasserfreie Camphorsäure in einem Strom von trockenem Ammoniakgas destillirt, so bildet sich eine gelbe Flüssigkeit, die zu einer durchsichtigen Masse erstarrt; diese Masse ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; sie wurde von Malaguti dargestellt, aber nicht näher untersucht; Berzelius hält sie für das eigentliche Camphamid.

Wird Ammoniakgas in eine Lösung der Camphorsäure von wasserfreiem Alkohol geleitet, so erwärmt sich die Flüssigkeit stark; beim vorsichtigen Abdampfen wird eine syrupartige, in Wasser unlösliche Masse erhalten, die durch Salzsäure selbst in der Wärme nicht zersetzt wird, beim Erhitzen mit Kali jedoch, unter Entwickelung von Ammoniak, in camphorsaures Kali übergeht, weshalb Laurent diese Verbindung für Camphamid hält. *Fe.*

Camphaminsäure (Berzelius). Camphoramsäure (Laurent). Camphoraminsäure. Campheramsäure. Saures camphorsaures Ammoniak (Malaguti). Normal-Camphamat (Gerhardt).

Diese Verbindung wurde von Malaguti zuerst dargestellt; er hielt sie für saures camphorsaures Ammoniak; Laurent erkannte zuerst die eigenthümliche Constitution dieser Verbindung, deren Zusammensetzung ist: $C_{20}H_{17}NO_6$, d. i. $HO.C_{20}H_{14}O_5, NH_2$ (Laurent). Es ist die Aminsäure des sauren camphorsauren Ammoniaks: $NH_4O.C_{20}H_{14}O_6 + HO$ minus 2 Aeq. Wasser. Wird das Hydrat der Camphorsäure $= HO.C_{10}H_7O_3$ gesetzt, so kann die Camphaminsäure angesehen werden als Camphorsäurehydrat, gepaart mit Camphamid $= HO.C_{10}H_7O_3 + C_{10}H_7O_2, NH_2$ (Berzelius).

Die Camphaminsäure wird dargestellt, indem man durch eine erhitzte Lösung von wasserfreier Camphorsäure in absolutem Alkohol trockenes Ammoniakgas leitet, die gesättigte Lösung sodann bei niedriger Temperatur abdampft, darauf in viel Wasser löst, und die verdünnte Lösung mit Salzsäure sättigt. Nach dem Abdampfen der wässerigen Lösung in gelinder Wärme krystallisirt die Camphaminsäure; die Krystalle werden, um sie zu reinigen, in wässerigem Weingeist gelöst, welche Lösung dann der freiwilligen Verdunstung überlassen wird.

Die Krystalle der Camphaminsäure sind farblos, leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser löslich, lösen sich aber in reichlicher Menge in Weingeist. Aus der heifsen wässerigen Lösung krystallisirt die Säure beim raschen Erkalten in Rhomboëdern; aus der weingeistigen Lösung

scheiden sich durchscheinende, rechtwinkelige Prismen ab, mit zweiseitiger Zuspitzung und Endkantenwinkeln von 114° 30′. Wird die Säure auf einer Glasplatte vorsichtig bis zum Schmelzen erhitzt, so erstarrt beim Erkalten ein Theil der unveränderten Säure in rhomboëdrischen Krystallen; ein anderer Theil derselben ist jedoch dabei unter Wasserverlust in Camphimid übergegangen. *Fe.*

**Camphaminsaure Salze.** Die Camphaminsäure sättigt die Basen und zerlegt die kohlensauren Salze. Die camphaminsauren Alkalien sind in Wasser löslich, fällen nicht die Lösungen der Blei-, Silber- und Kupfersalze, und unterscheiden sich dadurch von den camphorsauren Salzen. Aus verdünnten Lösungen der camphaminsauren Salze scheidet Salzsäure die Camphaminsäure unverändert ab; wird dagegen eine concentrirte und heifse Lösung von camphaminsaurem Ammoniak mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich eine dicke, kleberige Masse ab, welche erst nach längerer Zeit erhärtet, nach dem Auflösen in wasserhaltendem Alkohol jedoch wieder krystallisirt; die zähe Masse enthält wohl ein Zersetzungsproduct der Camphaminsäure, vielleicht Camphimid.

**Camphaminsaures Ammoniak:** $NH_4O.C_{20}H_{14}O_5,NH_2 + 2HO$. Dieses Salz, welches von **Malaguti** zuerst dargestellt wurde, hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie das camphorsaure Ammoniak, $2NH_4O.C_{20}H_{14}O_6$; die empirische Formel beider ist $C_{20}H_{22}N_2O_8$; das camphaminsaure Ammoniak fällt aber nicht, wie das camphorsaure Ammoniak, Blei-, Silber und Kupfersalze; **Malaguti** hielt das camphaminsaure Salz deshalb für ein dem gewöhnlichen camphorsauren isomeres Salz; **Laurent** erkannte die Constitution des neuen Ammoniaksalzes.

Das camphaminsaure Ammoniak wird dargestellt, indem man wasserfreie Camphorsäure bis zur Sättigung oder selbst im Ueberschuss in siedenden, wasserfreien Alkohol bringt und sodann in die Lösung Ammoniakgas leitet. Beim längeren Stehen der Lösung an einem kühlen Orte, scheidet sich das Salz in Krystallen ab. Dasselbe Salz bildet sich auch beim Auflösen von wasserfreier Camphorsäure in kaustischem oder kohlensaurem Ammoniak, beim langsamen Verdampfen der Lösung zur Syrupsdicke, worauf die Flüssigkeit zu einer weifsen Krystallmasse erstarrt. Es schmeckt etwas bitter und säuerlich, löst sich leicht in Wasser oder Alkohol, und schmilzt bei 100°.

**Camphaminsaures Bleioxyd:** $PbO.C_{20}H_{14}O_5,NH_2$. Wenn in eine siedende alkoholische Lösung von camphaminsaurem Ammoniak eine siedende weingeistige Lösung von essigsaurem Bleioxyd getropft wird, so dass ein Theil des ersten Salzes noch unzersetzt bleibt, so scheiden sich beim Erhalten der Flüssigkeit kleine Nadeln von camphaminsaurem Bleioxyd ab, die mit wenig starkem Alkohol abgewaschen werden. Das Salz lässt sich jedoch nicht leicht rein auswaschen, da es auch in Alkohol ziemlich löslich ist, jedoch weniger als in Wasser.

**Camphaminsaures Silberoxyd:** $AgO.C_{20}H_{14}O_5,NH_2$. Das Salz wird, wie das Bleisalz, durch Mischen der weingeistigen Lösungen von camphaminsaurem Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd dargestellt; der sich bildende Niederschlag erscheint gallertartig. Die Masse besteht aus langen, feinen, in einander gewebten, mikroskopischen Nadeln. *Fe.*

**Campher s. Camphor.**

Camphenoxyd, Camphenhydrat, Campherene, s. Camphen.

Camphimid. Camphorimid. Bicamphorimid. Diese von Laurent entdeckte Verbindung ist $C_{20}H_{14}O_4,NH$, d. i. saures camphorsaures Ammoniak minus 4 Aeq. Wasser. Das Camphimid bildet sich beim Schmelzen von Camphaminsäure, indem dieses Wasser verliert; oder auch wenn camphaminsaures Ammoniak auf 150° bis 160° erhitzt oder destillirt wird, wobei gleichzeitig Ammoniak und Wasser frei werden. Beim vorsichtigen Erhitzen der Säure oder des Ammoniaksalzes wird das Camphimid als eine farblose, durchsichtige Masse erhalten, die beim Erkalten, ohne zu krystallisiren, glasähnlich erstarrt. Um dieselbe zu reinigen, wird sie in siedendem Weingeist gelöst, woraus sie beim Erkalten krystallisirt. Das Camphimid ist farblos, löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt beim langsamen Verdunsten der Lösung in langen, geschobenen, sechsseitigen Blättchen; aus einer siedend gesättigten, alkoholischen Lösung scheidet es sich beim schnellen Erkalten in farrnkrautartigen, mikroskopischen Krystallen aus. Beim Verdampfen einer Lösung in wässerigem Weingeist bleibt das Camphimid in Form einer gummiähnlichen, durchsichtigen Masse zurück, die erst nach einiger Zeit zu einer undurchsichtigen, warzenähnlichen Masse erstarrt.

Das Camphimid lässt sich bei höherer Temperatur unzersetzt überdestilliren, wobei sich ein Theil des Dampfes als ein weifses Pulver niederschlägt, welches unter dem Mikroskop auch farrnkrautähnliche Nadeln zeigt.

Das Camphimid löst sich bei gelinder Wärme in concentrirter Schwefelsäure, bei Zusatz von Wasser scheidet es sich als eine weifse, krystallinische Masse ab, die aus mikroskopischen, sechsseitigen Prismen besteht. Wird die weingeistige Lösung des Camphimids mit Kali gekocht, so zersetzt es sich unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von camphorsaurem Kali. *Fe.*

Camphin I (vgl. Bd. II, S. 55). Ein sauerstofffreies Oel, $C_{18}H_{16}$, welches sich bei der Destillation eines Gemenges von Camphor und Jod bilden soll, und hierbei überdestillirt. Durch Rectification über Kalilauge und Aetzkalk wird dasselbe gereinigt. Es riecht terpentinartig, hat ein specif. Gewicht von 0,827 bei + 25°, und siedet bei 167° bis 170°. Es hat die gleiche Zusammensetzung wie das Campholen von Delalande (s. Bd. II, S. 53). — Bei der Behandlung mit Chlor bildet das Camphin chlorhaltige, ölartige Producte; unter Mitwirkung von Sonnenlicht entsteht ein Product, welches 64 Proc. Chlor enthält: $C_{18}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\Cl_6\end{matrix}\right.$.

Brom wirkt noch heftiger ein auf Camphin als Chlor; Jod scheint dagegen keine Einwirkung zu haben. *Fe.*

Camphin II. Camphine. Unter diesen Namen kommt im Handel ein Product vor, welches früher aus England gebracht wurde, jetzt auch in Deutschland vielfach dargestellt wird. Es ist ein vollständig gereinigtes, ganz harzfreies Terpentinöl. Zu seiner Darstellung wird Terpentinöl sorgfältig über Kalk, zuweilen über Chlorkalk rectificirt, um es möglichst geruchlos und namentlich ganz harzfrei zu erhalten. Selten

wird es vor der Rectification mit Aetzkalk mit Schwefelsäure behandelt. Das Camphin wird in eigenthümlich construirten Lampen gebrannt, welche häufig von Glas sind; diese Lampen kommen unter dem Namen Vesta-Lampen vor. Der Luftzug ist so gut, dass das Terpentinöl vollständig, ohne alle Russbildung verbrennt. Das Licht dieser Lampen ist sehr weifs, weifser als das von gewöhnlichem Steinkohlengas.

In neuerer Zeit kommt unter dem Namen Camphin oder als Camphingas eine Lösung von gereinigtem Terpentinöl in starkem Alkohol vor. Das Terpentinöl wird durch Rectification über Aetzkalk oder Chlorkalk auch von allem Harz befreit, der Alkohol über Chlorcalcium entwässert bis zu einer Stärke von 93° bis 94° Tralles (= 0,820 specif. Gewicht). 1 Maafs gereinigtes Terpentinöl in 3 Maafs des starken Alkokols gelöst, giebt das Camphin. Der Alkohol muss so stark seyn, dass die angegebene Menge des Terpentinöls auch in der Kälte vollkommen gelöst bleibt. Zuweilen wird dem Gemenge noch ein wenig Aether hinzugesetzt, um das Terpentinöl vollständig gelöst zu halten. Dieses weingeistige Camphin wird meistens in einfachen Lampen, mit rundem, vollem Docht, ohne aufgesetzte Glascylinder gebrannt; es giebt ein sehr weifses Licht, doch nicht so hell, wie das reine Terpentinöl, hat aber den Vortheil, dass es in einfachen Lampen gebrannt werden kann. *Fe.*

Camphokreosot (Bd. II, S. 55) nennt Claus einen flüchtigen Körper, welcher sich bei der Destillation von Jod mit Camphor bildet, und sich im dabei erhaltenen Destillat findet, wegen seiner nicht näher angegebenen Aehnlichkeit mit gewöhnlichem Kreosot; es soll jedoch leichter seyn als Wasser. — Schweitzer nimmt an, dass das Camphokreosot identisch sey mit dem von ihm aus dem Kümmelöl (*Oleum carvi*) dargestellten Carvacrol (s. Bd. II, S. 87), dieser Körper ist jedoch schwerer als Wasser, während das Camphokreosot von Claus leichter seyn soll. Jedenfalls ist das Camphokreosot noch genauer zu untersuchen. *Fe.*

Camphol nennt Gerhardt den Laurineencamphor (s. Camphor).

Camphomethylsäure s. Camphorsaures Methyloxyd, saures.

*Camphor. Japancamphor. Camphol (Gerhardt). Laurineencamphor (s. Bd. II, S. 54). Dieser Camphor findet sich wahrscheinlich in geringer Menge in mehreren ätherischen Oelen, im Lavendelöl, Puleiöl, im Oel von *Mentha viridis*, *Origanum vulgare* u. a. Es bildet sich bei Einwirkung von Salpetersäure auf Borneol (Borneocamphor, Gerhardt) oder auf Salbeiöl (Rochleder), vielleicht auch beim Erhitzen von Bernstein mit Salpetersäure (Döpping).

Der Camphor absorbirt sehr leicht schweflige Säure, und bildet damit eine flüssige Verbindung, welche schwerer ist als Wasser, und in welcher sich Camphor so wie Jod leicht lösen. Die Verbindung zwischen Camphor und schwefliger Säure ist sehr wenig constant, auch die Menge der Säure, welche von 100 Thln. Camphor aufgenommen wird, ist schon sehr verschieden bei verhaltnissmäfsig geringen Differenzen in Temperatur und Druck; so verhalten sich die Mengen schwefliger Säure, welche bei

+ 4° von 100 Thln. Camphor, unter einem Druck von 720 oder von 490 Millimeter aufgenommen werden, wie 73,6 zu 46,6. Oder werden 100 Thle. Camphor bei gleichbleibendem Druck von 700 Millimeter das eine Mal bei + 4°, das andere Mal bei + 24° der Einwirkung von schwefliger Säure ausgesetzt, so nehmen sie das eine Mal 70,5, das andere Mal nur 33,1 Thle. derselben auf. Die mit überschüssiger schwefliger Säure dargestellte flüssige Verbindung giebt dieselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig an der Luft ab, und es bleibt zuletzt unveränderter Camphor zurück. Die flüssige Verbindung, mit Camphor gesättigt, enthält auf 4 Thle. Camphor 1 Thl. schweflige Säure (Bineau).

Stickoxydgas wirkt nicht auf Camphor ein, lässt man aber gleichzeitig überschüssige Luft hinzutreten, so entsteht sogleich eine Verbindung von Camphor mit Untersalpetersäure. Dieselbe Verbindung erzeugt sich unmittelbar beim Zusammenbringen von Camphor mit Untersalpetersäure. Bei Anwendung von reiner Untersalpetersäure wird eine schwachgelbliche Flüssigkeit erhalten; bei Gegenwart von wenig salpeteriger Säure ist die Flüssigkeit etwas grünlich. Die mit Camphor bei + 18° gesättigte Lösung enthält auf 100 Thle. Camphor 26 bis 27 Thle. Untersalpetersäure. Die Verbindung löst Jod, doch bedeutend weniger als die schwefligsaure Verbindung; sie zersetzt sich an der Luft unter Entwickelung rother Dämpfe, löst sich in Wasser unter Abscheidung von Wasser und Bildung von Salpetersäure und Stickoxydgas. Dieselben Producte bilden sich beim Lösen der Verbindung in Alkohol.

Lässt man schweflige Säure auf die Verbindung von Untersalpetersäure und Camphor einwirken, so entwickeln sich rothe Dämpfe, und es bildet sich gleichzeitig ein weifser, krystallinischer Körper. Trotz der krystallinischen Beschaffenheit hat die Verbindung eine wenig constante Zusammensetzung und ist sehr leicht zerlegbar; sie zersetzt sich schon an der Luft unter Entwickelung rother Dämpfe, noch schneller beim Erwärmen; an feuchter Luft zerfliefst sie. Mit Wasser zusammengebracht, zerfällt dieselbe unter Abscheidung von Camphor, während Schwefelsäure und Salpetersäure sich lösen und Stickoxydgas entweicht, falls die Verbindung nicht schon an der Luft theilweise sich zersetzt hatte (Bineau).

Der Camphor absorbirt auch Salzsäuregas; die Menge dieses Gases, welche absorbirt wird, wechselt, wie bei der schwefligen Säure, nach Druck und Temperatur. Bei 740 Millimeter Druck verhalten sich die bei + 7° und bei + 20° absorbirten Säuremengen wie 24,0 zu 20,0. Bei einem gewissen geringeren Druck, welcher mit der Temperatur wechselt, nimmt Camphor gar kein Salzsäuregas mehr auf; so findet bei + 12°, unter 220 Millimeter, und bei + 24°, unter 420 Millimeter Druck, keine Absorption mehr statt. Die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure werden von Camphor absorbirt; wird dabei der Camphor möglichst abgekühlt, so entwickelt sich höchstens eine geringe Menge schwefliger Säure und es bildet sich eine weiche, kaum bräunliche Masse. Durch Wasser wird die Verbindung zersetzt und die gröfste Menge des Camphors unverändert abgeschieden.

Fluorsiliciumgas und Schwefelwasserstoff wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Camphor ein (Bineau[1]).

---

[1]) Annales de chim. et phys. [3] XXIV, p. 326; Annalen der Chemie u. Pharm. LX, S. 276. Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1848, S. 734.

Der Camphor wird von trockenem Chlorgas nicht verändert, beim Behandeln mit Phosphorchlorid oder Antimonsuperchlorid dagegen leicht zerlegt, indem 1 bis 6 Aeq. Wasserstoff durch Chlor ersetzt werden (Claus). Bromphosphor zersetzt den Camphor noch leichter als Chlorphosphor (Claus). Löst man Camphor in Brom in der Wärme auf, so scheidet er sich beim Erkalten wieder ab, gießt man dagegen das Brom auf den Camphor, so wird dieser flüssig, und es scheiden sich zuweilen, aber selbst unter scheinbar gleichen Umständen nicht immer, schön granatrothe Krystalle ab, die zwischen Fließpapier durch Abpressen schnell getrocknet werden müssen. Diese Krystalle sind Camphorbromid: $C_{20}H_{16}O_2Br_2$. Die Verbindung zersetzt sich sehr rasch; an der Luft zerfließt sie, es entweichen Bromdämpfe und unveränderter Camphor bleibt zurück. Fast die gleiche Zersetzung tritt beim Erwärmen ein, nur entwickelt sich auch, unter Zersetzung von einem Theil Camphor, etwas Bromwasserstoff.

In Wasser gelöst, zersetzen sich die Krystalle allmälig unter Abscheidung von Camphor; mit gelöstem Kalihydrat übergossen, werden sie flüssig, und es scheidet sich nach und nach Camphor ab (Laurent)[1]).

*Fe.*

## Camphoramid s. Camphamid.

**Camphoraminsäure**
**Camphoramsäure** } syn. mit Camphaminsäure.

**Camphoranil** ist das Anil der Camphorsäure (s. d. Supplem. S. 215).

**Camphoranilidsäure** ist die Anilidsäure der Camphorsäure (s. d. Supplem. S. 234).

**Camphorbromid**, ein von Laurent entdecktes Zersetzungsproduct der Einwirkung von Brom auf Camphor = $C_{20}H_{16}O_2Br_2$ (s. Camphor.)

**Camphoresin** (Bd. II, S. 55.) nennt Claus eine asphaltähnliche, nicht näher untersuchte Masse, welche bei der Destillation von Camphor und Jod in der Retorte bleibt. *Fe.*

## Camphorimid s. Camphimid.

**Camphoron.** Phoron (Gerhardt). Camphoryl (Laurent). Das flüchtige Product der trockenen Destillation von camphorsaurem Kalk, welches früher von Laurent im unreinen Zustande dargestellt, und dessen Zusammensetzung zu $C_{20}H_{14}O_2$ bestimmt war, ist später (von Gerhardt u. Liès-Bodart[2]) genauer untersucht und zu $C_{18}H_{14}O_2$ gefunden worden.

---

[1]) Revue scientif. de Dr. Quesn. 1842. Novbr. p. 263. — Annalen der Chemie u. Pharm. XLVIII, S. 251.

[2]) Gerhardt u. Liès-Bodart, Compt. rend. des trav. de chim. par Laurent et Gerh. 1849. p. 385. — Annalen der Chem. u. Ph. LXXII, S. 293. — Jahresbericht v. Lieb. u. Kopp. 1849. S. 312.

Der camphorsaure Kalk wird am besten nur in kleinen Quantitäten destillirt; es bleibt kohlensaurer Kalk zurück, und ein braunes Oel geht über, welches durch Rectification gereinigt wird; das Product ist das Camphoron. Es ist gelblich, färbt sich an der Luft dunkler, riecht nach Pfeffermünz, und zeigt einen constanten Siedepunkt bei 208°. Der Dampf hat ein specif. Gewicht von 4,98, was einer Condensation auf 4 Volumen entspricht. Das Camphoron löst sich in Schwefelsäure mit blutrother Farbe; Wasser fällt es aus der Lösung. Salpetersäure wirkt heftig ein, und verwandelt es in einen harzartigen Körper. Wasserfreie Phosphorsäure entzieht dem Camphoron die Elemente des Wassers und verwandelt es in einen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{12}$, Cumol. Ein Gemenge von Kalihydrat mit Kalk erwärmt sich beim Zusammenbringen mit Camphoron; bis 240° erhitzt, geht ein farbloses Oel über, welches nicht weiter untersucht ist, aber verschieden zu seyn scheint von dem Camphoron; mit dem Kali-Kalk bleibt bei dieser Zersetzung eine harzige Substanz verbunden. Die Bildung des Camphorons aus Camphorsäure ist die der gewöhnlichen Ketone: 1 Aeq. Camphorsäure, $C_{20}H_{14}O_6$, zerfällt in $2CO_2$ und Camphoron $C_{18}H_{14}O_2$. *Fe.*

* **Camphorsäure.** Normal-Camphorat (s. Bd. II, S. 57). Diese Säure ist (nach Laurent u. Gerhardt) als zweibasisch anzusehen, das Hydrat ist dann $2HO . C_{20}H_{14}O_6$.

Die weingeistige Lösung der Säure lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab; die ablenkende Kraft des Moleküls beträgt 38°,875. Durch Sättigen mit einem Alkali wird das Polarisationsvermögen sehr vermindert, durch Zusatz von Säure aber vollständig wieder hergestellt. Beim stärkeren Erhitzen von roher Camphorsäure, zum Austreiben der Salpetersäure, wurde eine wie venetianischer Terpentin klare und zähe Masse erhalten; durch Lösen in Wasser bildeten sich daraus Krystallrinden, aus kleinen, weifsen, halbdurchsichtigen Körnern bestehend; die Mutterlauge hinterliefs wieder die terpentinähnliche Masse. Die erhaltenen Säurekrystalle lösen sich wenig in Wasser, bilden mit den Alkalien neutrale, lösliche Salze; ihre Lösung wird durch Bleiessig, durch neutrales Eisenchlorid, durch salpetersaures Quecksilberoxydul und durch schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak stark gefällt, nicht aber durch Kalkwasser oder salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak; durch letztere Reaction unterscheidet sie sich von der Camphorsäure (Blumenau [1]). Ob diese Säure aber wirklich neu und eigenthümlich, oder ob sie vielleicht ein Gemenge ist mit wasserfreier Camphorsäure, oder ob sie noch Camphor enthält, darüber muss erst eine weitere, genauere Untersuchung entscheiden.

Bei der trockenen Destillation des camphorsauren Kalks bildet sich kohlensaurer Kalk, während ein braunes Oel übergeht, welches durch Rectification gereinigt, ein gelbliches Oel liefert, das Camphoryl (Laurent), welches Gerhardt näher untersucht hat und Phoron nennt; die Camphorsäure, $C_{20}H_{14}O_6$, ist zerspalten in Kohlensäure, $2CO_2$ und Camphoron, $C_{18}H_{14}O_2$ (s. d. Artikel Camphoron). *Fe.*

* **Camphorsäure,** wasserfreie (s. Bd. II, S. 58). Wird wasserfreie Camphorsäure mit Kalk gekocht, so scheidet sich ein Salz in

[1]) Annalen der Chem. und Pharm. LXVII, S. 119.

Form von weifsen Häuten ab; dieses ist in Wasser löslich, und wird durch Weingeist in mikroskopischen Nadeln gefällt, welche $3\,CaO + C_{40}H_{27}O_{11}$ oder $(2CaO.C_{20}H_{14}O_6) + (CaO.C_{20}H_{13}O_5)$ (nach Laurent) enthalten. Darnach wäre also die sogenannte wasserfreie Camphorsäure ($C_{20}H_{14}O_6$) noch nicht wasserfrei, sondern enthielte noch 1 Aeq. Wasser, welches hier zum Theil durch Kalk abgeschieden wäre. Zwischen dem Camphorsäurehydrat, der wasserfreien Camphorsäure und dieser Säure, wie sie hier mit dem dritten Theil des Kalks verbunden seyn soll, bestände also ein ähnliches Verhältniss, wie zwischen den drei Phosphorsäurehydraten. Da aber in diesem neuen Kalksalz nur der Kalk bestimmt ist, so lässt sich darnach natürlich die Formel durchaus nicht feststellen, weil ja sehr möglicherweise ein kalkreicheres Salz eingemengt seyn kann. *Fe.*

Camphorsaures Ammoniak, saures anomales, von Malaguti, ist Camphaminsäure.

Camphorsaures Methyloxyd, saures. Camphomethylsäure. Von Loir dargestellt; ihre Zusammensetzung ist: $C_{22}H_{18}O_8$ oder $C_2H_3O, HO.C_{20}H_{14}O_6$. Zur Darstellung dieser Säure werden 10 Thle. Camphorsäurehydrat mit 20 Thln. Holzgeist und 5 Thln. Schwefelsäurehydrat gemengt und sonst wie bei Darstellung des sauren camphorsauren Aethyloxyds (s. d. Art. Bd. II, S. 60) verfahren. Die Säure krystallisirt in Nadeln, von oft mehreren Centimetern Länge, die zu strahlenförmig gruppirten Massen vereinigt sind, oder es bilden sich 4 und 6seitige Tafeln. Aus der ätherischen Lösung scheiden sich beim langsamen Verdunsten zuweilen ziemlich grofse Prismen, mit gerader, rhombischer Basis ab. Die Säure löst sich wenig in Wasser, leichter in Alkohol, Aether oder Chloroform; diese letzteren Lösungen, in Alkohol, Aether oder Chloroform polirisiren rechts; die weingeistige Lösung röthet Lackmus. Die Säure schmilzt bei 68°, bei höherer Temperatur zersetzt sie sich in etwas Kohle, wasserfreie Camphorsäure und eine klebrige Flüssigkeit (Camphorsaures Methyloxyd?) — Loir[1]). *Fe.*

Camphoryl nannte Laurent das flüchtige Product, welches sich bei der Zersetzung des camphorsauren Kalks bildet, das Keton der Camphorsäure, welches Gerhardt jetzt näher untersucht hat und Phoron nennt (s. d. Supplem. Camphoron). *Fe.*

Cannabin ist der Name eines harzartigen Stoffs; welcher von T. u. H. Smith[2]) aus dem indianischen Hanf (*Cannabis Indica*) dargestellt worden ist und welchem die Pflanze, so wie das daraus bereitete Haschisch ihre Wirksamkeit verdanken. Das Verfahren bei der Darstellung ist folgendes: die zerstofsene Pflanze wird so oft mit warmem Wasser digerirt und ausgepresst, bis dasselbe farblos abläuft. Dann folgt eine mehrtägige Digestion mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, die halb so viel von diesem enthält, als die Pflanze wiegt. Man presst aus und wäscht den Rückstand so lange mit Wasser, bis er sich nicht mehr färbt. Hierdurch wird eine grofse Menge Farbstoff und eine unwirksame Fettsäure

[1]) Compt. rend. de l'Acad. XXXV, p. 328. — Pharm. Centralb. 1852, S. 710.
[2]) Pharmaceut. Journ. and Transactions VI, p. 127 u. 171.

entfernt. Die Substanz wird nun vollständig ausgetrocknet und mit starkem Alkohol extrahirt. Zu der Tinctur setzt man Kalkmilch, aus einer Unze Kalk auf jedes Pfund der Pflanze, wodurch noch etwas Fett und Chlorophyll entfernt werden, schlägt den Ueberschuss des Kalks mit Schwefelsäure nieder und digerirt mit Thierkohle. Darnach wird filtrirt und von dem Filtrate der gröfste Theil des Alkohols abdestillirt. Das ausgeschiedene Harz löst man nochmals in etwas Alkohol, vermischt die Lösung mit dem 3—4fachen Volum Wasser und lässt sie stehen, bis der Weingeist verdunstet ist und das Harz sich am Boden des Gefäfses ausgeschieden hat. Die darüber stehende Flüssigkeit wird abgegossen, das Harz mit kaltem Wasser gewaschen, bis dieses geschmacklos abläuft und endlich getrocknet. Es stellt so eine braune Masse dar, welche auf Platinblech schmilzt, sich entzündet und mit weifser Flamme, ohne Rückstand, verbrennt. 5 Centigramm desselben sollen schon Berauschung hervorbringen. Das trockene Kraut giebt etwa 6 — 7 Proc. Cannabin.

*Wp.*

*Caoutschouk. Nach Brockedon [1]) wächst die *Ficus elastica* auf einem Flächenraume von mehr als 10,000 engl. Quadratmeilen in Assam, die *Urceola elastica* auf den Inseln des indischen Archipelagus ebenso häufig, letztere dabei so rasch, dass sie schon in 5 Jahren die Höhe von 200 Fufs und eine Dicke des Stammes von 20 — 30 Zoll erreicht. Dieser Baum vermag, ohne bemerkbar zu leiden, durch Anzapfen 50—60 Pfund Caoutschouk in einem Jahre zu liefern.

Adriani [2]) fand den aus *Fiscus elastica* ausfliefsenden Milchsaft im frischen Zustande sauer reagirend, und um so wässeriger, je näher der durchschnittene Theil der Pflanze, wo der Saft ausfloss, dem oberen Ende lag. Der an einer durchschnittenen Endknospe einer 8 Fufs hohen Pflanze ausfliefsende Saft enthielt 17,7 Proc. feste Bestandtheile, der dicht unter der Knospe ausfliefsende Saft schon 20,98 Proc.; der aus einem Blattstiele, 1 Fufs über der Erde durch Incision erhaltene Saft aber 25.15 Proc. feste Bestandtheile. Der Saft besteht aus einer wasserhellen Flüssigkeit, in der Caoutschoukkügelchen in grofser Anzahl schwimmen, wodurch jene milchig erscheint. In dem Milchsaft der Endknospen fand Adriani 82,30 Proc. Wasser, 9,57 Proc. Caoutschouk, 1,58 Proc. in Alkohol, aber nicht in Aether lösliches Harz, 0,36 Proc. eines Magnesiasalzes, dessen organische Säure mit Kali und Natron ebenfalls schwerlösliche Salze bildet, gemengt mit einem in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löslichen Stoffe (vielleicht Zucker?), 2,18 Proc. einer in Wasser löslichen, mit Alkalien sich gelbfärbenden Substanz, die kein Pflanzeneiweifs ist, und Spuren von Kalk- und Natronsalzen. In Speckgummi fand Adriani 0,487 Proc. Asche, welche Kalk, Eisen, Spuren von Kali, Magnesia und Kieselerde nebst Kohlensäure enthielt. Das specif. Gew. des sogen. Speckgummis fand er = 0,9628 bei 20° C., bei Flaschengummi = 0,9454. Aus Caoutschouk zog weder Wasser noch kalter Alkohol wägbare Mengen von Substanzen aus, kochender Alkohol dagegen 4,8 Proc. eines gelblichen, klebrigen Harzes; löst man den Caoutschouk in Chloroform und fällt ihn daraus durch Alkohol, so erhält man denselben frei von Stickstoff mit einem Aschengehalt von 0,33 Proc., im Aeufseren arabischem Gummi ähnlich. Beim Erhitzen des reinen Caoutschouks

---

[1]) Royal Institut. März 1851. u. Dingl. polyt. Journ. Bd. 121, S. 191.

[2]) Jahresber. v. Lieb. u. Kopp 1850. S. 519.

destillirt schon bei 110° ein dünnflüssiges, ätherisches Oel, beim fortgesetzten Erhitzen im Sandbade, bis nichts mehr über geht, wurden 85,6 Proc. brenzliche Destillationsproducte erhalten, denen etwas Wasser beigemengt war.

Auch Payen [1]) hat in neuester Zeit sich vielfach mit dem Caoutschouk beschäftigt und die näheren Bestandtheile desselben zu trennen versucht. Er giebt an, dass je nach der Verschiedenheit der Sorten des Caoutschouks und der als Lösungsmittel angewendten aetherischen Oele 1) 30 — 70 Proc. eines leichtlöslichen, dehnbaren, adhäsiven Caoutschouks, 2) ein zäher, elastischer, ausdehnbarer, nur wenig löslicher Bestandtheil darin enthalten ist, der den grössten Theil des Restes ausmacht, ferner 3) eine fettähnliche Materie, 4) ein aetherisches Oel, 5) ein braungelber Farbstoff, 6) stickhoffhaltige Materie, die in Wasser und Alkohol löslich ist, 7) Wasser, dessen Menge in dem weifsen, speckartigen Caoutschouk 18, sogar bis zu 26 Proc. betragen kann.

Unter dém Mikroskope betrachtet, sieht man bei allen dünnen Abschnitten von Caoutschouk, dass die Substanz von unregelmäfsig abgerundeten, unter einander häufig in Verbindung stehenden Poren durchzogen ist, woraus die Aufnahme grofser Mengen von Flüssigkeiten, die weder lösend noch chemisch auf den Caoutschouk einwirken, erklärlich wird. Dünne Scheiben davon nahmen bei dreifsigtägigem Liegen in Wasser 18—26 Proc. davon auf, und es vergröfserte sich dadurch bei denjenigen, welche nur 18 Proc. Wasser aufgenommen hatten, dennoch die Länge um 5 Proc., das Volumen um 15,75 Proc. Das speckige, undurchsichtige, weifse Aussehen ist nur eine Folge des Gehalts an eingesogenem Wasser, denn es genügt, die Scheiben vollständig auszutrocknen, um sie gelb und durchscheinend zu machen. Wasserfreier Alkohol durchdringt Caoutschoukplatten noch schneller, besonders wenn er wiederholt zum Kochen damit erhitzt wird; sie werden dadurch ebenfalls undurchsichtig, nehmen um $^5/_{100}$ an Länge und um $^1/_{10}$ an Volumen zu. Das Gewicht hatte sich auf hundert Theile um 18,6 vermehrt, obwohl an den überflüssigen Alkohol $^2/_{100}$ in Lösung abgegeben worden waren. Aether, Benzin, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff und dergleichen Lösungsmittel dringen in die Poren rasch ein und schwellen den Caoutschouk stark auf; der aufgelöste Theil bleibt eingeschlossen in dem aufgeschwollenen, nicht gelösten, dessen Zusammenhang aber sehr gelockert ist und der sich leicht zerrühren lässt. Man kann den löslichen Theil durch Anwendung hinreichender Mengen des Lösungsmittels und Erneuerung desselben fast vollständig ausziehen, wenn man nicht umrührt und dadurch den Zusammenhang des aufgeschwollenen Theiles nicht zerreifst. Letzterer ist nach dem Trocknen weniger adhäsiv, aber sehr zähe, und enthält die gröfste Menge des Farbstoffes. Der lösliche Theil ist adhäsiver, weicher, aber weniger elastisch, zähe und gefärbt.

Wasserfreier Aether entzieht hellgelbem, durchscheinendem Caoutschouk 66 Proc. einer farblosen Substanz und hinterlässt 34 Thle. von fahlgelber Farbe.

Mit rectificirtem Terpentinöl wurden 49 Proc. gelblicher Substanz aufgelöst, der Rückstand betrug 50 Proc. einer braunen, durchscheinenden Masse bei Anwendung gewöhnlichen braunen Caoutschouks. Leitet man Terpentinöldampf durch fein zerschnittenen Caoutschouk, so destillirt mit

---

[1]) Payen, Compt. rend. 1852. Nro. 1.

jenem ein aetherisches Oel in die Vorlage über, welches durch Rectification im Wasserbade davon getrennt werden kann, farblos übergeht und wie frischer Caoutschouk riecht.

Taucht man in Würfel geschnittene Caoutschoukstücke in grofse Mengen der Auflösungsmittel, so sieht man, wie dieselben von aufsen beginnen aufzuschwellen, was sich allmälig bis in die Mitte fortsetzt. In wasserfreiem Aether, Terpentinöl und in einer Mischung von 100 Thln. Schwefelkohlenstoff mit 4 Thln. wasserhaltigem Aether verdreifachten die Seiten der Würfel ihre Ausdehnung, das Gesammtvolumen betrug sonach das 27fache. 6 Volumen wasserfreier Aether und 1 Volumen wasserfreier Alkohol gemischt, bewirken eine vierfache Volumenvergröfserung, rectificirtes Steinkohlentheeröl eine dreifsigfache.

Als bestes Lösungsmittel empfiehlt Payen 100 Thle. Schwefelkohstoff mit 6 — 8 Thln. wassserfreiem Alkohol. Man lässt zu dem Ende den Caoutschouk in so viel Schwefelkohlenstoff aufquellen, dass sich eine ziemlich consistente, opalisirende Gallerte bildet, und schüttelt sie dann mit absolutem Alkohol in dem angegebenen Verhältniss. Die Lösung wird dadurch bald klar und durchsichtig. Die zuerst sich lösenden Theile sind flüssiger, die zuletzt gelösten klebriger. Fügt man dieser klebrigen Lösung ihr doppeltes Volumen Alkohol hinzu, so wird der reine Caoutschouk vollständig gefällt, wobei er eine beträchtliche Menge Schwefelkohlenstoff und Alkohol einschliefst. In diesem Zustande ist der Caoutschouk sehr löslich und kann durch wiederholtes Lösen und Fällen von fast allem Farbstoff und allem Fett befreit, in völlig durchsichtiger Lösung erhalten werden. So gereinigt, fand Payen den Caoutschouk der Formel $C_8H_7$ entsprechend zusammengesetzt [1]). Soubeiran [2]) berechnet die Formel $C_{12}H_{10}$, was zu procentisch nur gering differirenden Zahlen führt.

Die mechanische Verarbeitung des Caoutschouks ist so merkwürdig, dass sie einiger Erwähnung verdient. Der rohe Caoutshouk ist zu unrein und wird in zu kleinen und unregelmäfsigen Stücken in den Handel gebracht, als dass daraus Platten, oder Gegenstände anderer Form, Kugeln, Prismen, Schnüre gefertigt werden könnten. Um ihn zu reinigen, und in grofse, balkenähnliche Blöcke von ungefahr 1 Quadratfufs Querschnitt und 8—10 Fufs Länge zu erhalten, woraus nachher alle Gegenstände geformt werden, verfährt man folgendermaafsen: Die rohen Caoutschoukflaschen und Blöcke werden in Scheiben geschnitten und diese wieder in schmale Streifen, welche man in Wasser von 27° sorgfältig wäscht, bei 32° vollkommen trocknet und nun in Mengen von ungefahr 30 Pfund in einen starken, horizontal liegenden, eisernen Cylinder bringt, worin sich eine gusseiserne Platte befindet, welche mit zolllangen Bolzen oder Zähnen versehen und so stark ist, dass etwa nur 3 Zoll Raum zwischen ihr und den inneren Cylinderwänden bleibt. Der Axe wird eine Schnelligkeit von 60—100 Umdrehungen in der Minute gegeben. Der Caoutschouk backt bald zusammen, adhärirt durch Reibung an den Cylinderwänden so stark, dass er sich nur etwa einmal dreht, während die Axe 30—40mal umläuft und die Zähne derselben ihn zerreifsen, kneten und erwärmen. Es ist dazu eine mechanische Kraft, welche der von 5—6 Pferdekraft gleichkommt, erforderlich. Die untere Hälfte des Cylinders ist von einem dampfdichten Gehäuse umgeben, um ihn durch Dampf er-

---

[1]) Compt. rend. 1852, Nr. 13.
[2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CIII, S. 415.

wärmen zu können. Die obere Hälfte lässt sich wegnehmen, um nach hinreichendem, in etwa 10 Minuten bewirktem Durchkneten die nun innig zusammenhängende, cylindrische Caoutschoukmasse herausnehmen zu können. Diese verbessert sich wesentlich, wenn sie mehrere Monate abwechselnd einer etwas erhöhten Temperatur und längere Zeit der Kälte ausgesetzt wird. Indem man dann mehrere solcher Caoutschouk-Walzen auf ungefähr 40° erwärmt, in ein aus vier 10 Fufs langen, 1 Fufs breiten, 2 Zoll dicken gusseisernen Platten gebildetes, hohles Prisma oder einen solchen Kasten einlegt, die Endplatten, welche in das Prisma hinein passen, auflegt und sie mit Hülfe einer hydraulischen Presse einander nähert, während man obige Temperatur erhält, dann aber 6—8 Tage gepresst stehen lässt, so schweifsen die einzelnen Caoutschoukstücke zusammen und man erhält ein vollkommen homogenes Prisma aus Caoutschouk, welches ebenfalls durch längeres, abwechselndes Lagern im Keller und in der Sommerwärme an Güte gewinnt. Sollen aus solchen Prismen dünne Blätter geschnitten werden, so klebt man dieselben auf einem horizontalen, verschiebbaren Schlitten fest, den ein Gewicht gegen eine dünne, in der Minute 8—900 horizontale Hin- und Herbewegungen machende Messerklinge, auf welche fortwährend ein dünner Wasserstrahl geleitet wird, andrückt. Die senkrechte Hebung des Schlittens nach dem Abschneiden eines jeden Blattes bestimmt die Dicke des nachfolgenden. Aus diesen Blättern lassen sich hohle Gegenstände von beliebiger Form leicht fertigen, indem man die zu vereinigenden Ränder schief abschneidet und die frischen Schnittflächen aneinander drückt. Schlägt man daraus Scheiben aus, so lassen sich aus diesen mit Hülfe der Kreisscheeren Spiralen schneiden, die als Fäden und Schnüre Verwendung finden.

Die Anfertigung der Bälle und Kugeln aus Caoutschouk findet auf die Weise statt, dass man die Masse, wie sie aus dem Wolfe kommt, gegen eine cylindrische Reibe von Schwarzblech, ähnlich wie die gewöhnlich gebräuchlichen Zuckerreiben, andrückt. Dieselbe erhält eine Geschwindigkeit von 500—600 Umdrehungen in der Minute. Die dadurch abgerissenen, kleinen Stückchen sind durch die Reibung erhitzt und fähig, sich zu einer homogenen Masse zu vereinigen, wenn sie, in eine Form gepresst, längere Zeit dem Druck ausgesetzt bleiben. Ueberstreicht man sie mit dicker Caoutschouklösung und rollt sie in Scheerwolle, so erhalten sie einen festhaftenden, tuchähnlich aussehenden Ueberzug.

Manche pflegen bei der Knetung der Caoutschoukschnitzel im Wolfe dieselben mit etwas rectificirtem Steinkohlentheeröl zu besprengen, auch vor dem Zusammenpressen der daraus erhaltenen Klumpen diese mit dem genannten Oele zu befeuchten, die fertigen Präparate dann aber in einem mittelst hindurchströmender Wasserdämpfe bis auf 40° erhitzten Raume längere Zeit zur Verdunstung des Oeles zu erwärmen.

Bisweilen werden Caoutschoukblätter auch so dargestellt, dass dickere Massen, welche bis zu 40° erwärmt sind, öfters zwischen Walzen passiren, welche auf 80° erhitzt sind. Zuletzt stellt man die Walzen fest aufeinander, das durchgehende Caoutschoukblatt wird dann ganz dünn und kommt weich und klebend heraus. Will man es in diesem Zustande aufbewahren, so lässt man es bei seinem Austritt aus den Walzen durch kaltes Wasser ziehen und dann aufhaspeln. Lässt man es statt dessen zugleich mit einem Gewebe durch ein zweites geheiztes Walzenpaar passiren, so erhält man das Material, woraus Luftkissen und dergleichen gefertigt werden, indem man,

die mit Caoutschouk bedeckte Seite nach innen gekehrt, den Stoff in beliebiger Form zusammenschlägt und die Kanten etwa $^1/_2$ Zoll breit zwischen warmem Eisen fest zusammendrückt, gewöhnlich nachdem man sie mit etwas recht dicker Lösung von Caoutschouk vorher bestrichen hat. Das Aneinanderhaften der übrigen Theile verhindert man durch Einreiben derselben mit feinem Talkpulver.

Auf gleiche Weise erhält man auch die besten, auf beiden Seiten mit Gewebe bezogenen, wasserdichten Zeuge, indem man das eben erzeugte, noch warme Caoutschoukblatt zwischen zwei Geweben durch heifse Walzen passiren lässt. Die leichteren pflegen dagegen so dargestellt zu werden, dass man den Caoutschouk in Steinkohlentheeröl zu einer sehr steifen Consistenz auflöst und diesen auf dieselbe Art wie die Apotheker die Heftpflaster zu streichen pflegen, auf das eine Gewebe aufträgt, indem man letzteres unter einem aus zwei breiten, eisernen Linealen gebildeten Kasten, der mit der Caoutschoukmasse gefüllt ist, wegzieht, dieselbe Operation mit einem zweiten Gewebe vornimmt, nur mit dem Unterschiede, dass man flüssigere Caoutschouklösung wählt und dieselbe dünner aufträgt. Dann werden beide Zeuge mit der bestrichenen Seite aufeinander gelegt und zwischen Walzen zusammengepresst. Das Trocknen findet in Räumen statt, durch welche fortwährend Wasserdämpfe streichen.

Gérard zu Grenell verfertigt sehr schöne Caoutschoukfäden, indem er den Caoutschouk in Schwefelkohlenstoff aufquellen lässt, dem 5 Proc. Alkohol von 85 Proc. zugesetzt worden sind. Der Caoutschouk quillt darin wohl auf, behält aber in Folge des Wassergehaltes des Lösungsmittels mehr Zusammenhang, so dass er gut durch ein Zieheisen gezogen werden kann. Zur Darstellung sehr feiner Fäden benutzt dieser Fabrikant die merkwürdige Eigenschaft des Caoutschouks, dass derselbe zu seiner sechsfachen Länge ausgedehnt und, bis zu 100° erwärmt, bleibend die Länge beibehält, welche ihm durch die Spannung ertheilt wurde. Ein so erhaltener Faden ist zur Wiederholung derselben Operation nach dem Erkalten völlig geeignet. Wird das Verfahren mit demselben Faden 6mal vorgenommen, so erhält man eine Verlängerung im Verhältniss von 1 : 16625 und natürlich eine entsprechende Verminderung des Durchmessers. Gewöhnlich werden die Fäden nur durch Zerschneiden von runden, dünnen Caoutschoukplatten in einer Spirallinie dargestellt.

Ueber die Anwendung zu Oelen und Firnissen, s. dies. Art. Einige Procente Caoutschouk in Rüböl aufgelöst, machen dieses zur Schmiere von Maschinen sehr geeignet, da dieselbe bei fast allen Temperaturen flüssig bleibt, und sich nicht so leicht als reines Oel aus den Lagern wegdrängt [1]). *V.*

**Caoutschouk, vulkanisirter,** wird der mit Schwefel verbundene Caoutschouk genannt, welcher dadurch die Eigenschaft erlangt hat, bei allen Temperaturen, welche nicht so hoch sind, dass sie ihn zu zersetzen vermögen, gleiche Elasticität beizubehalten und nicht, wie der gewöhnliche, bei etwas erhöhter Temperatur ganz weich und klebrig, bei niedriger Temperatur allmälig hart, steif und unelastisch zu werden. Auch wird derselbe von allen Lösungsmitteln weit weniger,

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXVI, S. 322. Bd. CXVII, S. 147.

Digitized by Google

zum Theil gar nicht angegriffen. Hancock entdeckte 1843 zuerst eine Methode, um den Caoutschouk mit Schwefel zu verbinden, dadurch zu vielen Zwecken tauglich zu machen, wo er bisher wegen der Temperaturverhältnisse unanwendbar war, und ihm eine weit beständigere und gröfsere Elasticität zu geben. Man bringt darnach den in Platten geformten Caoutschouk in der Dicke von 2 — 3 Millimeter in Schwefel, der während 2 — 3 Stunden bei 90 — 92° R. geschmolzen erhalten wird. Der Schwefel dringt dabei in die Poren des Caoutschouks gerade so, wie eben von dem Alkohol näher beschrieben wurde, und das Gewicht der Platte vermehrt sich dadurch um 12 — 15 Proc., ohne dass eine wesentliche Veränderung mit dem Caoutschouk Statt findet. Man nimmt alsdann den Caoutschouk aus dem Schwefel und erwärmt ihn in einem indifferenten Medium allmälig bis zu 128° R. Bei dieser Temperatur entwickelt sich etwas Schwefelwasserstoff, und die Operation muss nach einigen Minuten unterbrochen werden, da sonst der Caoutschouk zu viel Schwefel aufnimmt und statt an Elasticität zu gewinnen, härter, sogar brüchig wird.

Lässt man den Caoutschouk in Schwefel liegen und erhitzt ihn längere Zeit darin bis 120° oder 128°, so nimmt er allmälig immer mehr Schwefel auf, bis dieser fast ebensoviel wie sein eigenes Gewicht beträgt, oder 48 Proc. der Verbindung ausmacht. In diesem Zustande ist dieselbe hart und ganz brüchig. Vulkanisirter Caoutschouk, der zu viel Schwefel enthält, aber nicht so lange und so stark erhitzt wurde, dass er sogleich brüchig und hart wird, verliert mit der Zeit, namentlich wenn seine Elasticität häufig und in hohem Grade in Anspruch genommen wird, dieselbe zum gröfsten Theile, und reifst bei schwacher Ausdehnung kurz ab.

Statt den Schwefel bei seiner Schmelztemperatur in den Caoutschouk eindringen zu lassen, kann man auch 10 — 12 Proc. Schwefelblumen, oder 7 Proc. derselben und 5 Proc. Bleiweifs oder ein Gemenge von Schwefelarsen mit Schwefel, nach Hancock, oder mit Schwefelantimon (Antimonkermes) in der oben beschriebenen Knetmaschine (Wolf) mengen und die erhaltene Masse auf die Temperatur von 128° R. erwärmen, um die beabsichtigte Veränderung eintreten zu lassen. Bei Anwendung von Antimonkermes soll ein Brüchigwerden des Präparates durch zu langes Erwärmen nicht zu befürchten seyn.

Parkes hat später eine ganz andere Methode der Vulkanisirung gelehrt, welche man die kalte nennen kann. Er macht nämlich die Cylinder, Kugeln, Gefäfse u. s. w. von gewönlichem Caoutschouk fertig und taucht sie in recht reinem und trockenem Zustande in eine Mischung von 1 Thl. Halbchlorschwefel mit 40 Thln. Schwefelkohlenstoff eine Minute lang ein, und trocknet sie dann rasch in einem warmen Luftstrom. Besser soll es, nach Gérard, seyn, sie in lauwarmem Wasser rasch abzuspühlen, so wie man die Gegenstände aus der schwefelhaltigen Flüssigkeit nimmt, um sie nachher zu trocknen. Dieses Verfahren macht es wenigstens, wie eigene Versuche gezeigt haben, sehr leicht, zu verhüten, dass zu viel Schwefel von der Oberfläche aufgenommen und dadurch eine Sprödigkeit erzeugt werde, welche die Gegenstände vollkommen unbrauchbar macht, was bei einigermaafsen dickeren Platten, die mehrmals eingetaucht und getrocknet werden müssen, um den Zweck der Vulkanisirung zu erreichen, sonst für einen Ungeübten mindestens sehr schwer wird. Bei sehr dünnen Platten wendet man 1 Thl. Chlor-

schwefel auf 30 Thle. Schwefelkohlenstoff an und taucht nur einige Secunden ein, während man bei dickeren 1 Thl. Chlorschwefel mit 60—80 Thln. Schwefelkohlenstoff, der natürlich völlig wasserfrei seyn muss, vermischt, die Eintauchung jedesmal 2—3 Minuten andauern lässt und mehrmals wiederholt; zuletzt wäscht man die Gegenstände sorgfältig mit Wasser, dann mit schwacher alkalischer Lauge und endlich wieder mit Wasser.

Auf die hier beschriebene Weise kann man sowohl hohle Gegenstände, welche mit Zeug überzogen sind, indem man sie mit Lösungen füllt, vulkanisiren, so wie auch mit Zeug gefütterte Fabrikate, wie Schuhbekleidungen, indem man dieselben auf ihre Formen steckt und mit den Lösungen bestreicht.

Nach Gérard kann man zu vulkanisirende Gegenstände in einer 25° Baumé starken Lösung von drei- oder fünffach Schwefelkalium bei einer Temperatur von 112° R. drei Stunden lang einlegen, sie dann mit alkalischer Lösung und zuletzt mit Wasser waschen. Man erhält dieselben hierdurch vollkommen vulkanisirt, ohne den Nachtheil eines Ueberschusses von Schwefel befürchten zu müssen. Bewährt sich dieses Verfahren, so würde es in jeder Beziehung als das beste erscheinen, da die vielen brüchigen oder doch im Gebrauche brüchig werdenden Gegenstände, welche in den Handel gebracht werden, zeigen, dass die beiden vorhergehenden Verfahrungsweisen sehr leicht fehlerhafte Producte liefern und bei der kalten Schwefelung die Gesundheit der Arbeiter nicht unbeträchtlich gefährdet ist, ganz abgesehen von der grofsen Gefahr, welche die leichte Entzündlichkeit des Schwefelkohlenstoffs verursacht.

Wurde die Schwefelung richtig geleitet, so ist etwa nur 1—2 Proc. Schwefel von dem Caoutschouk innig aufgenommen worden. Der Rest ist blofs in die Poren zwischengelagert. Dieser entfernt sich durch mechanische Wirkung allmälig aus der Masse, indem abwechselnde Ausdehnung und Zusammenziehung die Poren bald erweitert, bald verengt. Auch mit der Lösung ätzender Alkalien, schneller in der Hitze, jedoch auch allmälig in der Kälte, kann dieser Ueberschuss extrahirt werden.

Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, Benzin schwellen den vulkanisirten Caoutschouk bis zu seinem achtfachen Volumen auf und lösen den überschüssigen Schwefel, ohne denselben an die Oberfläche zu führen oder auszuziehen. Wendet man wasserfreien Aether an, so löst dieser den freien Schwefel zwar weniger leicht, aber er führt ihn an die Oberfläche, wo er sich krystallinisch absetzt.

Das Vulkanisiren pflegt nicht ganz gleichmäfsig bis in die Mitte der Blätter stattzufinden, selbst wenn man sie in schmelzenden Schwefel getaucht hat, noch weniger, wenn es nach Parke's Methode bewerkstelligt wird, was sich dadurch zeigt, dass Schwefelkohlenstoff 4 — 5 Proc. unveränderten Caoutschouks auszuziehen vermag, nebst dem überschüssigen Schwefel, den man durch Kochen mit Kalilauge aus dem Rückstand der Lösung ausziehen kann. Alkohol nimmt aus eben demselben Rückstand der Lösung in Schwefelkohlenstoff 1—1½ Proc. der fetten Materie auf.

Behandelt man den vulkanisirten Caoutschouk während zwei Monaten mit 10 Thln. Schwefelkohlenstoff, denen 1 Thl. wasserfreier Alkohol zugesetzt ist, so kann man den zähen, wenig löslichen Theil von dem weicheren, auflöslicheren, wie bei natürlichem Caoutschouk, trennen. Payen fand bei einer Probe 65 Proc. des ersteren, den braunen Farb-

stoff enthaltend, und 25 Proc. des letzteren, gemengt mit 10 Proc. Schwefel, den man durch Aetzkalilauge entziehen kann.

Hat man durch Kochen mit Kalilauge den vulkanisirten Caoutschouk seines überflüssigen Schwefels beraubt, so übt er keine Einwirkung mehr auf Metalle, welche damit in Berührung sind, und die sich sonst wenigstens oberflächlich in Schwefelmetalle verwandeln; auch wird er durch Erwärmung nicht mehr zu einer harten und spröden Masse, wie dies z. B. regelmäfsig stattfindet, wenn man den nicht entschwefelten vulkanisirten Caoutschouk zur Dichtung von Röhren anwendet, worin Dampf von 4 — 5 Athmosphärendruck geleitet wird. Für solche Dichtungen pflegt man aber jetzt nicht reinen vulkanisirten Caoutschouk anzuwenden, sondern man giebt zugleich mit dem Schwefel und dem Caoutschouk kleingeschnittene Baumwollabfälle in den Wolf und stellt auf diese Weise eine Masse dar, die auch bei starkem Anziehen der Pressschrauben der Liederungen sich nicht zu sehr ausquetschen.

Nach Payen absorbirt gewöhnlicher Caoutschouk, zwei Monate im Wasser liegend, 0,20—0,26, vulkanisirter nur 0,04 und entschwefelter 0,06 Wasser.

Zwei Ballons, der eine von vulkanisirtem, der andere aus gewöhnlichem Caoutschouk gefertigt, von 2 Mill. Wandstärke, mit Wasser unter einem Drucke gefüllt, der sie zu ihrem doppelten Durchmesser ausdehnte, verloren durch fortwährende Verdunstung in 24 Stunden per Quadratmeter der erstere nur 4, der letztere 23 Grm. Wasser. Aehnliche Ballons, unter gleichem Druck mit Luft gefüllt, zeigten nach acht Tagen keinen merklichen Gewichtsverlust. *V.*

**Capral** nennen Brazier und Gossleth den Aldehyd der Capronsäure, welcher sich neben Capron bei der Destillation von capronsaurem Kalk oder Baryt bilden soll; er ist hauptsächlich in dem bei der Rectification des rohen Caprons (s. Capron) zuerst übergehenden Antheil enthalten, was sich dadurch zu erkennen giebt, dass die ammoniakalische Lösung desselben, nachdem sie einige Zeit der Luft ausgesetzt war, Spuren von Capronsäure giebt. *Fe.*

**Capramid** s. Caprinamid.

**Capranon**, syn. mit Caprylon.

**Capransäure**, syn. mit Caprylsäure.

**Caprin**, Caprinin oder Caprinfett wäre die Lipyloxydverbindung der Caprinsäure; obgleich es wahrscheinlich ist, dass diese Verbindung in der Butter, im Cocosnussöl u. s. w. enthalten ist, so wurde das Caprin doch noch nicht aus diesen Fetten isolirt abgeschieden. In dem Fuselöl aus Rübenmelasse, so wie in dem käuflichen, als Weinbeerenöl bezeichneten Producte von unbekannter Herkunft, ist die Caprinsäure in einer neutralen Verbindung, welche keine Aethylverbindung ist, vielleicht als caprinsaures Lipyloxyd enthalten; diese letztere Verbindung würde seyn: $C_3H_2O . C_{20}H_{19}O_3 = C_{23}H_{22}O_4$; die Elementaranalyse des gereinigten Rübenmelassenfuselöls und des Weinbeerenöls geben Zahlen, die dazu oder eher vielleicht noch zu der Formel $C_{23}H_{23}O_4$ passen. Da die Producte nur in geringer Menge untersucht wurden

und ihre Reinheit nicht mit Sicherheit constatirt werden konnte, so giebt die Analyse keinen ganz sicheren Anhaltspunkt. Die Verbindungen zersetzen sich bei der Destillation, und das Product enthält freie Fettsäure; auf dem Platinblech erhitzt, zeigen sie den Geruch nach Acroleïn. Es ist jedoch das Glycerin, welches sich bei der Verseifung bilden müsste, noch nicht nachgewiesen. *Fe.*

Caprinaldehyd. Nach Gerhardt und Wagner[1]) ist das Rautenöl (von *Ruta graveolens*) der Hauptmasse nach der Aldehyd der Caprinsäure, also Caprinyloxydhydrat. Nach Wagner ist dieser Caprinaldehyd auch im Leberthran, sowie in der Kuhbutter enthalten. Seine Gegenwart lässt sich durch den starken und eigenthümlichen Geruch nach Rautenöl erkennen, wenn man den Thran oder die Butter mit Schwefelsäure mengt und dann mit Kali oder Kalk neutralisirt.

Im Rautenöl findet sich neben dem Caprinaldehyd noch ein flüchtigerer Kohlenwasserstoff; wird Rautenöl rectificirt, so geht in der letzten Hälfte reines Caprinaldehyd $= C_{20}H_{19}O.HO$, Caprinyloxydhydrat, über (Gerhardt). Löst man das Rautenöl in Alkohol, und leitet durch diese Lösung trockenes Ammoniakgas, so bildet sich unter 0° eine weifse, krystallinische Masse, die jedoch schon bei 0° in Rautenöl und Ammoniak zerfällt; nach Wagner ist daher diese Masse Caprinyloxyd-Ammoniak, wahrscheinlich $H_4NO.C_{20}H_{19}O$.

Wird eine Lösung von dem Caprinaldehyd-Ammoniak in Weingeist mit schwefligsaurem Gas gesättigt, so scheiden sich aus der Flüssigkeit, wenn sie einige Tage einer strengen Winterkalte ausgesetzt wurde, weifse, glänzende Blättchen ab, die nach dem Abpressen ein der Margarinsäure ähnliches Ansehen haben. Dieser Körper ist eine Doppelverbindung von schwefligsaurem Ammoniak mit schwefligsaurem Caprinyloxyd, oder doppelt schwefligsaures Caprinaldehyd-Ammoniak; seine Zusammensetzung ist $NH_4O.SO_2 + C_{20}H_{19}O.SO_2$, oder $C_{20}H_{19}O.NH_4O + 2SO_2$; die Verbindung ist also homolog mit der von Redtenbacher aus dem Weingeistaldehyd-Ammoniak dargestellten.

Das schwefligsaure Caprinaldehyd-Ammoniak zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen; es löst sich nicht in Wasser, aber leicht in siedendem Alkohol; beim Kochen mit Kali wird es zerlegt unter Entwickelung von Ammoniak, und Abscheidung von Rautenöl; beim Erwärmen der Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure entweicht schweflige Säure.

Wird die weingeistige Lösung des Caprinaldehyd-Ammoniaks mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so scheiden sich nach einigen Tagen weifse, glänzende Krystalle ab, wahrscheinlich Caprinaldehyd-Thialdin; diese Krystalle zersetzen sich sehr leicht, und sind deshalb nicht näher untersucht.

Wird Rautenöl, in Weingeist gelöst, mit ammoniakhaltiger salpetersaurer Silberlösung erwärmt, so entsteht ein Metallspiegel; nach Wagner bildet sich hierbei wahrscheinlich neben Caprinsäure auch caprinylige Säure $C_{20}H_{19}O_2$, das Mittelglied zwischen Caprinyloxyd und Caprinsäure.

---

[1]) Gerhardt, Annales de chim. et phys. [3], XXIV, p. 112; Annalen der Chemie u. Pharm. LXVII, S. 245. Journal für prakt. Chemie. XLV, S. 330. Pharm. Centralbl. 1848. S. 805. — Wagner, Journ. f. prakt. Chemie XLVI, S. 155 u. LII, S. 48. Pharm. Centralbl. 1851, S. 133.

Mit Salpetersäure erhitzt, giebt das Rautenöl eine Säure $\dot{H}O.C_{20}H_{19}O_3$, welche Cahours deshalb Rutinsäure nennt, die aber, nach Gerhardt und Wagner, identisch ist mit Caprinsäure. Aufser dieser bilden sich aber gleichzeitig leicht mit ihr homologe Säuren, $Cn\text{-}Hn\text{-}_1O_3$, wo n kleiner ist als 20; namentlich entsteht in reichlicher Menge Pelargonsäure; die Concentration der Salpetersäure und der höhere oder geringere Grad des Erhitzens scheinen die Bildung verschiedener Oxydationsproducte zu bedingen. *Fe.*

Caprinamid, von Rowney durch Einwirkung von Ammoniak auf caprinsaures Aethyloxyd erhalten; Rowney nennt es Capramid, welcher Name aber nicht hinreichend die Entstehung aus der Caprinsäure andeutet, was hier bei den ähnlich benannten Säuren doch nothwendig erscheint (s. caprinsaures Aethyloxyd). *Fe.*

*Caprinsäure [1]) (s. Bd. II, S. 76). Rutinsäure von Cahours. Die Caprinsäure ist, nachdem sie von Chevreul entdeckt war, zuerst von Lerch aus der Kuhbutter, im Barytsalz, rein dargestellt und untersucht, und demnach das Aequivalentengewicht der Säure zu $\dot{H}O.C_{20}H_{19}O_3$ bestimmt worden. Sie ist, nach Frankland und Kolbe, eine gepaarte Oxalsäure, nach der Formel: $\dot{H}O.(C_{18}H_{19})\ddot{C}_2O_3$. Die Caprinsäure ist dann, aufser in der Butter von Kühen und Ziegen, auch im Cocosnussöl nachgewiesen (Arthur Görgey), im Leberthran (Wagner), in dem Fuselöl der schottischen Brennereien (Rowney), so wie im Fuselöl des Branntweins, das aus Rübenmelasse gewonnen ist, worin sie sich theils frei, theils gebunden befindet (Fehling). Die Caprinsäure wurde frei erhalten als Product der trockenen Destillation von Oelsäure (Gottlieb), theils auch als Product der Oxydation von Oelsäure und von Choloidinsäure (Redtenbacher) und namentlich auch von Rautenöl (Cahours, Gerhardt).

Die Caprinsäure ist nur in sehr geringer Menge in den flüchtigen, durch Destillation mit Wasser erhaltenen Säuren der Butter oder des Cocosnussöls enthalten; ihre Gegenwart giebt sich hier zu erkennen, wenn das Destillat mit Ammoniak neutralisirt, mit Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag längere Zeit mit viel Wasser gekocht und die Lösung dann filtrirt wird; der caprinsaure Baryt scheidet sich, sobald die Flüssigkeit nur ein wenig abgekühlt ist, als ein feines, weifses Pulver aus.

In gröfserer Menge erhält man die Caprinsäure aus dem (Korn?) Fuselöl schottischer Brennereien, wenn hier das Fuselöl abdestillirt, der Rückstand in der Retorte mit kaustischem Kali verseift und der Seifenleim mit Weinsäure versetzt wird; die noch unreine und braungefärbte Säure wird mit Ammoniak übersättigt und mit Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen, durch Kochen mit viel Wasser gelöst, die Lösung siedend filtrirt, worauf das Salz krystallisirt, durch Umkrystallisiren gereinigt, und dann durch Kochen mit kohlensaurem

[1]) Literatur: Annalen der Chemie und Pharm. XLVIII, S. 226. LVII, S. 64. LIX, S. 54. LXVI, S. 300. LXVII, S. 245. LXXIX, S. 236. — Journal für prakt Chem. XLV, S. 330. XLVI, S. 155. LIV, S. 211. — Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1847 u. 1848, S. 560 u. S. 721. 1849, S. 435. 1851, S. 442. — Pharm. Centralbl. 1844, S. 293. 1847, S. 20. 1848, S. 801. 1849, S. 11. 1851, S. 950.

Natron in caprinsaures Natron verwandelt wird, aus welchem Salz sich die Säure durch Zusatz von Schwefelsäure abscheiden lässt.

Auf ähnliche Weise, nur etwas einfacher, erhält man die Caprinsäure aus dem Fuselöl der Rübenmelasse; das rohe Fuselöl wird zuerst mit kohlensaurem Natron gewaschen, um einige freie Fettsäure zu entfernen; der Rückstand, mit kaustischem Kali verseift, giebt fast reine Caprinsäure, die leicht nach der obigen Weise vollständig gereinigt wird.

Es kommt im Handel neuerdings auch ein „Weinbeeröl" vor, welches in der Rumfabrikation verwendet werden soll, dessen Gewinnungsweise aber unbekannt ist; dieses Weinbeeröl verhält sich vollkommen wie der Rückstand aus dem Fuselöl des Rübenmelassenbranntweins; es giebt beim Verseifen mit Kali fast reine Caprinsäure.

Durch vorsichtiges Erhitzen von Rautenöl mit Salpetersäure wird auch häufig Caprinsäure erhalten, doch scheint es, dass sich hierbei gern durch eine weiter gehende Oxydation Pelargonsäure bildet (s. Caprinaldehyd).

Die Caprinsäure ist eine weifse, krystallinische Masse, leichter als Wasser, von schwachem Geruch; sie fängt an zu schmelzen bei + 27°, bis die Säure vollständig geschmolzen ist, steigt die Temperatur aber auf + 46°; die geschmolzene Säure wird bei 27° wieder fest (Rowney), sie schmilzt bei + 30° (Görgey) zu einem farblosen Oel. Sie löst sich nicht in kaltem Wasser, ist aber in kochendem Wasser etwas löslich, scheidet sich jedoch beim Erkalten wieder ab. In Alkohol und Aether ist sie in jeder Menge löslich. Beim Kochen mit Wasser verflüchtigt sie sich nur in geringer Menge mit den Wasserdämpfen. Sie löst sich ohne Veränderung in kochender concentrirter Salzsäure; Wasser fällt wieder reine Caprinsäure aus der Lösung. Mit Phosphorchlorid behandelt, nimmt die Caprinsäure Chlor auf; es ensteht eine flüchtige Flüssigkeit, deren empirische Formel $C_{20}H_{19}ClO_2$ ist, welche beim Behandeln mit kaustischem Kali wieder caprinsaures (rutinsaures) Kali und Chlorkalium giebt. *Fe.*

**Caprinsaure Salze.** Die Caprinsäure bildet mit den Alkalien leicht lösliche Salze; die Salze der alkalischen Erden sind schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol, und leicht krystallisirbar. Die caprinsauren Salze der schweren Metalle sind kaum löslich. Auch die getrockneten caprinsauren Alkalien sind in Wasser löslich, die getrockneten Salze der erdigen Alkalien werden dagegen nicht von Wasser befeuchtet; sie fühlen sich fettig an und werden beim Reiben elektrisch. Mit Alkohol zuerst befeuchtet, vertheilen und lösen sie sich auf im Wasser.

Caprinsaures Aethyloxyd. Es bildet sich, wenn trockenes Salzsäuregas durch eine Lösung von Caprinsäure in absolutem Alkohol bis zur Sättigung geleitet wird; bei Zusatz von Wasser wird es abgeschieden, durch Waschen mit Wasser gereinigt, und über Chlorcalcium getrocknet. Es ist eine ölige Flüssigkeit von 0,86 specif. Gewicht. Wird die weingeistige Lösung des Aethers mit starker Ammoniakflüssigkeit versetzt, so trübt sie sich nach wenigen Tagen; nach einiger Zeit ist aller Aether verschwunden, und es haben sich dann Krystalle von Caprinamid $C_{20}H_{19}O_2,H_2N$ gebildet. Durch Abdampfen der Flüssigkeit und Umkrystallisiren aus Alkohol wird die Verbindung gereinigt. Das Caprinamid bildet farblose, glänzende Schuppen, die, getrocknet, silber-

glänzend sind; es schmilzt unter 100°, ist unlöslich in Wasser und Ammoniak, löst sich aber leicht in Alkohol.

Caprinsaurer Baryt: $BaO.C_{20}H_{19}O_3$. Der caprinsaure Baryt wird durch Sättigen von wässeriger Caprinsäure mit Barytwasser erhalten, leichter aber durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit Chlorbaryum und Krystallisiren des Niederschlags aus kochendem Wasser. Das beim freiwilligen Verdunsten aus seiner wässerigen Lösung erhaltene Salz bildet feine Nadeln oder Schuppen von Fettglanz; das durch Fällung erhaltene Salz ist ein amorphes Pulver. Das getrocknete Salz schwimmt auf Wasser, ohne davon befeuchtet zu werden, löst sich deshalb auch nicht in Wasser, wenn es nicht vorher mit Alkohol benetzt wird. Das frische, noch feuchte Salz löst sich in kochendem Wasser wie auch in Alkohol.

Caprinsaures Bleioxyd: $PbO.C_{20}H_{19}O_3$. Es ist unlöslich in Wasser, wird daher durch Fällen des Natronsalzes mit essigsaurem Bleioxyd dargestellt. Das trockene Salz ist ein amorphes, weifses Pulver; es löst sich ein wenig in siedendem Alkohol, aus welcher Flüssigkeit es sich in rundlichen Körnern absetzt.

Caprinsaurer Kalk: $CaO.C_{20}H_{19}O_3$. Das Kalksalz wird durch Fällen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Chlorcalcium und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser dargestellt. Es krystallisirt aus der siedenden Lösung in voluminösen, schön glänzenden Blättchen.

Caprinsaures Kupferoxyd ist unlöslich in Wasser oder Alkohol, aber sehr löslich in Ammoniak.

Caprinsaure Magnesia: $MgO.C_{20}H_{19}O_3$. Das Magnesiasalz kann auch durch Fällen des Natronsalzes mit schwefelsaurer Magnesia erhalten werden. Es ist in siedendem Wasser und Alkohol etwas leichter löslich als das Barytsalz, und krystallisirt aus der siedend gesättigten Lösung beim Erkalten.

Caprinsaures Silberoyd: $AgO.C_{20}H_{19}O_3$. Man fällt caprinsaures Natron oder Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd. Der Niederschlag färbt sich am Licht und in der Wärme; er ist unlöslich in kaltem, und sehr wenig löslich selbst in siedendem Wasser. Aus der wässerigen Lösung scheiden sich weifse, nadelförmige Krystalle ab; die aus der weingeistigen Lösung erhaltenen Krystalle sind gefärbt, da schon die weingeistige Lösung beim Erwärmen sich färbt.

Caprinsaures Kali und Natron sind leicht löslich, krystallisiren aber nur schwierig. *Fe.*

**Caprinylige Säure** wäre die Säure, welche sich zum Caprinaldehyd und zur Caprinsäure verhält, wie die acetylige Säure zum Aldehyd und zur Acetylsäure. Nach Wagner entsteht wahrscheinlich neben Caprinsäure caprinylige Säure bei der Reduction von ammoniakhaltendem salpetersauren Silberoxyd durch Rautenöl. (S. Caprinaldehyd). *Fe.*

**Caprinyloxyd** wäre das Oxyd $C_{20}H_{19}O$, dessen Hydrat ($HO.C_{20}H_{19}O$) der Caprinaldehyd ist (s. d. Art.). *Fe.*

Capron, Capronon. Das Aceton oder Keton der Capronsäure, von Brazier und Gossleth zuerst dargestellt, entsteht neben mehreren anderen Producten bei der trockenen Destillation des capronsauren Baryts, indem kohlensaurer Baryt zurückbleibt, und sich ein öliges Destillat bildet, zugleich aber auch ein brennbares Gas, wahrscheinlich Propylen, entwickelt wird. Es ist am besten, auf einmal nur kleine Mengen Barytsalz, und zwar vorsichtig, zu erhitzen; bei zu raschem Erhitzen bleibt Kohle zurück; das Destillat ist nicht, wie sonst, fast farblos, sondern schwarz und harzähnlich; auch entwickelt sich viel mehr Gas als sonst. Das flüssige Product der vorsichtigen Destillation wird über Chlorcalcium getrocknet, und dann rectificirt; es fängt bei 120° an zu sieden, der Siedpunkt steigt schnell auf 160°; zwischen 160° und 165° geht der gröfsere Theil über, während zuletzt der Siedpunkt des Rückstandes 170° erreicht. Das bei 160° bis 165° übergegangene Destillat ist Capron mit noch Spuren von Caprol. Um es zu reinigen, wird dasselbe mit Kali behandelt und nochmals destillirt. Das Capron = $C_{11}H_{11}O$, ist eine farblose Flüssigkeit, siedet bei 165° und ist leichter als Wasser; an der Luft bräunt es sich; Wasser löst es nicht auf, aber nimmt seinen Geruch an; es löst sich leicht in Alkohol und Aether.

Das Capron wird leicht durch Salpetersäure verändert; starke Salpetersäure wirkt schon in der Kälte heftig ein, unter Entwickelung von salpetriger Säure. Sobald diese Entwickelung aufhört, wird die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali neutralisirt; es scheidet sich dabei ein öliges, aromatisch riechendes, noch nicht weiter untersuchtes Product ab. Die kalische Lösung wird mit Schwefelsäure versetzt und destillirt, wobei eine stark saure Flüssigkeit übergeht. Die darin enthaltene Säure ist wahrscheinlich Nitrovaleriansäure [1]). *Fe.*

Capronitril. Das Nitril der Capronsäure, $C_{12}H_{11}N$, welches sich aus capronsaurem Ammoniak $NH_4O.C_{12}H_{11}O_3$, durch Entziehung von 4 Aeq. Wasser bilden muss, ist so noch nicht dargestellt; nach Frankland und Kolbe ist aber das Capronitril nicht blofs gleich zusammengesetzt, sondern identisch mit Cyanamyl: $C_{10}H_{11}Cy$, und dieses wird leicht erhalten durch trockene Destillation von gleichen Aequivalenten amylschwefelsaurem Kali und Cyankalium. Das Product, mit Wasser gewaschen, und über Chlorcalcium getrocknet, ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum, von 0,806 specif. Gewicht bei + 20°; es siedet bei 146°, hat einen eigenthümlichen, ziemlich unangenehmen Geruch, löst sich wenig in Wasser, aber in jedem Verhältniss in Alkohol. Durch Kochen mit weingeistiger Kalilösung wird das Cyanamyl leicht zersetzt unter Bildung von Capronsäure und Ammoniak. *Fe.*

*Capronsäure, Caproinsäure [2]), (s. Bd. II, S. 76). Capronylsäurehydrat, Normal-Caproat. Lerch hat die

---

[1]) Brazier und Gossleth, Annalen der Chemie und Pharm. LXXV, S. 256; Pharm. Centralbl. 1851, S. 290. — Liebig und Kopp, Jahresbericht 1850, S 399.

[2]) Literatur. Lerch: Annal. der Chemie und Pharm. XLVIII, S. 221. — Pharm. Centralbl. 1844, S. 292. — Fehling, Annalen der Chemie und Pharm. LIII, S. 406. — Berzelius, Jahresber. XXVI, S. 619. — Redtenbacher, Annalen der Chem. und Pharm. LIX, S. 50. — Pharm. Centralbl. 1847, S. 19. — Schneider, Annalen der Chemie und Pharm. LXX, S. 112. — Pharm. Centralbl. 1849, S. 476.

Aequivalentzahl und Zusammensetzung dieser flüchtigen Fettsäure zu $HO.C_{12}H_{11}O_3$ bestimmt; nach Frankland und Kolbe ist sie als eine gepaarte Oxalsäure anzusehen, und ihre rationelle Formel: $HO.C_{10}H_{11}\,\widehat{}\,C_2,O_3$, also Amyloxalsäure. Diese Art der Zusammensetzung ergiebt sich bei dieser Säure auf synthetischem, wie auf analytischem Wege, durch die Bildung von Capronsäure aus Cyanamyl, wie durch die Zersetzungsproducte bei der Elektrolyse der Säure.

Die Capronsäure findet sich in gröfserer Menge besonders im Cocosnussöl, in geringerer Menge im Rübenmelassefuselöl; sie scheint also auch, wie Buttersäure, ein Gährungsproduct zu seyn. Capronsäure bildet sich weiter bei der Oxydation von Oelsäure (Redtenbacher) oder der flüchtigen Destillationsproducte von Oel (Schneider) mit Salpetersäure, so wie durch Behandeln des Oenanthols mit Salpetersäure (Tilley); ferner bei der Destillation von Caseïn mit Braunstein und Schwefelsäure (Guckelberger), so wie bei der Oxydation von Mohnöl mit Chromsäure (Arzbächer); ob sie sich wirklich bei der trockenen Destillation von Bernstein bildet, wie Marsson vermuthet, der sie ein Mal im rohen Bernsteinöl gefunden zu haben glaubt, bedarf weiterer Bestätigung. Besonders wichtig ist die Bildung von Capronsäure durch Behandeln von Cyanamyl mit Kalilauge, indem dieses, unter Aufnahme von Wasser, in Ammoniak und Capronsäure zerfällt, $C_{10}H_{11}Cy + 3HO = NH_3 + (C_{10}H_{11})\,\widehat{}\,C_2,O_3$ (Frankland und Kolbe).

Die Capronsäure wird am leichtesten aus dem Cocosnussöl erhalten, indem man dieses durch Kochen mit concentrirter Kalilauge verseift, die Seife mit Schwefelsäure zersetzt, und die Masse mit Wasser destillirt; das Destillat dampft man nach der Neutralisation mit Baryt ein, wobei zuerst caprylsaurer Baryt auskrystallisirt, während capronsaures Salz in der Mutterlauge bleibt, und erst bei weiterem Eindampfen sich abscheidet; durch Zersetzung mit Säuren wird die Capronsäure ausgeschieden.

Um aus Cyanamyl Capronsäure darzustellen, wird ersteres in einer Retorte mit weingeistiger Kalilösung gekocht. Nach vollendeter Einwirkung wird die Masse mit Wasser verdünnt und abgedampft, oder in einer Retorte destillirt, um das gleichzeitig gebildete Amylamin zu erhalten; den Rückstand, capronsaures Kali, zersetzt man mit Säure, wobei sich die Capronsäure als eine ölige Schicht abscheidet.

Die Capronsäure ist eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit, von eigenthümlichem Geruch, ähnlich dem des Cocosnussöls, welches seinen hervorstechenden Geruch hauptsächlich der Capronsäure zu verdanken scheint. Diese fette Säure hat ein specif. Gewicht von 0,931 bei $+15^0$; sie siedet im reinen Zustande regelmäfsig bei $+198^0$ (Brazier und Gossleth); die aus dem Cocosnussöl abgeschiedene Säure fängt bei $202^0$ an zu sieden; der Siedpunkt steigt aber zuletzt bis auf $209^0$; der Dampf der Capronsäure hat ein specif. Gewicht von 4,005, entsprechend

---

— Guckelberger, Annalen der Chemie und Pharm. LXIV, S. 70. — Pharm. Centralbl. 1848, S. 37. — Tilley, Annalen der Chem. und Pharm. LXVII, S. 108. — Journ. f. prakt. Chem. XLV, S. 309. — Pharm. Centralbl. 1848, S. 645. — Arzbächer, Annalen der Chemie und Pharm. LXXIII, S. 203. — Pharm. Centralbl. 1850, S. 275. — Kolbe und Frankland, Annalen der Chemie und Pharm. LXV, S. 288. — Journ. f. prakt. Chemie XLVI, S. 301. — Jahresber. von Liebig und Kopp f. 1847 u 1848, S. 544 u. 559. — Brazier und Gossleth: Annalen der Chemie und Pharm. LXXV, S. 250. — Journ. f. prakt. Chemie LIV, S. 214. — Pharm. Centralbl. 1851, S. 289. — Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. III, p. 210.

4 Volum. Gas auf 1 Aequivalent [1]). Beim Erhitzen färbt sich die Säure; über Kalk oder Baryt destillirt, zerlegt sie sich unter Bildung von Capron; gleichzeitig bilden sich noch andere Nebenproducte, Capral und brennbare Gase.

Wird Capronsäure (als capronsaures Kali in concentrirter Lösung) durch den galvanischen Strom zersetzt, so trübt sich die Flüssigkeit, indem sich theils Gasbläschen entwickeln, theils Oeltropfen sich abscheiden, welche sich nach und nach auf der Oberfläche sammeln. Die Gase sind Kohlensäure und Wasserstoff, gemengt mit einem aromatisch riechenden Gas.

Die ölige Flüssigkeit ist ein Gemenge, welches zwischen + 120° und + 165° vollständig überdestillirt; das Product wird über weingeistige Kalilösung destillirt, um Capronsäure zurückzuhalten; das Destillat, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, giebt eine aromatische Flüssigkeit, die leichter als Wasser, und ein Gemenge verschiedener Substanzen ist, deren Siedpunkt zwischen 150° bis 160° liegt. Der bei 155° übergehende Antheil ist ein Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{11}$, also Amyl (Brazier und Gossleth).

*Capronsaure Salze. Die capronsauren Salze gleichen den Salzen der übrigen flüchtigen fetten Säuren; die Salze der Alkalien sind leicht löslich in Wasser und Weingeist und nicht krystallisirbar; die der erdigen Alkalien sind schwerer löslich als die der Buttersäure, aber leichter löslich als die der Caprin- und Caprylsäure. Die Verbindungen der Capronsäure mit schweren Metalloxyden sind unlöslich. Alle trockene capronsaure Salze fühlen sich fettig an, und zeigen den Geruch der Säure, von welcher bei höherer Temperatur etwas entweicht.

Capronsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.C_{12}H_{11}O_3$. Diese Verbindung bildet sich leicht, wenn Capronsäure, in einem gleichen Gewicht starken Alkohol gelöst, mit $^1/_2$ Theil Schwefelsäure versetzt und die Mischung erwärmt wird. Der Aether scheidet sich auf der Oberfläche ab, und wird durch Waschen mit Wasser gereinigt und über Chlorcalcium getrocknet. Er ist eine farblose Flüssigkeit von einem ananasähnlichen Geruch, gleich dem des Butteräthers, aber nicht so fein und mit einem Beigeruch nach Capronsäure; er hat ein specif. Gewicht von 0,882 bei + 18°, siedet bei 162°; seine Dampfdichte beträgt 4,97, was 4 Vol. Dampf auf 1 Aequivalent entspricht.

Capronsaures Amyloxyd: $C_{10}H_{11}O.C_{12}H_{11}O_3$. Diese Verbindung ist als Nebenproduct erhalten, bei Rectification der unreinen Capronsäure, welche mit Cyanamyl dargestellt war. Zur Abscheidung der Amylverbindung wird die rohe Capronsäure, wie sie nach Verseifen des Cyanamyls mit Kalilauge und Abscheiden mit Schwefelsäure erhalten ist, mit kohlensaurem Kali gesättigt; es sammelt sich auf der Lösung von capronsaurem Kali eine ölartige Flüssigkeit, das capronsaure Amyloxyd, welches über Chlorcalcium getrocknet wird. Es ist leichter als Wasser,

---

[1]) In dem Lehrbuch von Berzelius (Band V, 5. Auflage, 1848) ist S. 414 angeführt, dass das specif. Gewicht der Capronsäure zu 5,546 gefunden sey; das ist ein Irrthum, denn in den Annal. der Chem. und Pharm. LIII, S. 406 u. 407 ist ausdrücklich angegeben, dass das specif. Gewicht zu 4,26 gefunden sey, 1 Liter Dampf daher 5,546 wiege.



Digitized by Google

siedet bei 211°, schmeckt bitter, löst sich nicht in Wasser, aber in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether.

Capronsaurer Baryt: $BaO.C_{12}H_{11}O_3$. Der capronsaure Baryt bildet sich beim Neutralisiren der Säure mit Barytwasser. Das Salz krystallisirt in langen Nadeln von Seideglanz, die zuweilen mehr als 1 Zoll Länge haben, oder in wawellitartigen, halbkugligen Drusen, aus prismatischen Krystallen bestehend. Das lufttrockne Salz enthält noch 1 Aeq. Krystallwasser, welches erst bei 100° fortgeht. Beim freiwilligen Verdunsten des Barytsalzes bei niedriger Temperatur bilden sich zuweilen wasserhaltende Krystalle in Form grofser, glänzender Blättchen, die aber an der Luft, unter Wasserverlust, sogleich milchweifs werden. Der capronsaure Baryt braucht bei 10° etwa 12 bis 15 Theile Wasser zur Lösung. Aus der wässerigen Lösung entweicht beim Sieden mit den Wasserdämpfen Capronsäure, und es scheidet sich ein weifses Salz ab, welches selbst etwas über 100°, ohne Zersetzung, getrocknet werden kann, und sich leicht zerreiben lässt.

Capronsaures Kali bleibt nach dem freiwilligen Verdampfen der Lösung als eine durchsichtige Gallerte zurück.

Capronsaurer Kalk krystallisirt in stark glänzenden Blättchen, löst sich in 50 Theilen Wasser von + 14°.

Capronsaures Methyloxyd: $C_2H_3O.C_{12}H_{11}O_3$. Dieser Aether bildet sich schnell bei Einwirkung von Schwefelsäure auf eine Lösung von Capronsäure in Holzgeit in der Wärme, ganz in gleicher Weise wie das capronsaure Aethyloxyd. Es ist eine farblose Flüssigkeit, deren Geruch an den des Butteräthers, zugleich aber an den des Holzgeistes und der flüchtigen fetten Säure erinnert; sie hat ein specif. Gewicht von 0,897 bei 18°, und siedet bei 150°; das specif. Gewicht des Dampfes ist 4,49.

Capronsaures Natron ist leicht löslich, aber nicht krystallisirbar, es fällt die Bleisalze.

Capronsaures Silberoxyd: $AgO.C_{12}H_{11}O_3$, wird beim Fällen von capronsaurem Baryt mit salpetersaurem Silberoxyd als ein käsiger Niederschlag erhalten, der, feucht erwärmt, sich nicht reducirt. Das Salz ist schwer löslich in Wasser und kann nicht daraus krystallisirt erhalten werden.

Capronsaurer Strontian krystallisirt in Blättern, die an der Luft undurchsichtig werden.

Caproyl. Das Radical des bis jetzt noch unbekannten der Capronsäure angehörenden Alkohols. Dieser Kohlenwasserstoff ist von Brazier und Gossleth 1850 entdeckt; seine Zusammensetzung ist $C_{12}H_{13}$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird eine concentrirte Lösung von önanthylsaurem Kali elektrolysirt. Es entweicht Kohlensäure und Wasserstoff, und eine ölige Flüssigkeit scheidet sich ab, während sich einfach- und doppelt kohlensaures Kali bildet. Die ölige Flüssigkeit wird mit einer weingeistigen Lösung von kaustischem Kali gekocht, wobei sich önanthylsaures Kali erzeugt. Das nicht veränderte Oel wird mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt; die Flüssigkeit fängt bei 170° an zu sieden, der Siedepunkt steigt aber allmälig auf 210°. Bei 202° geht der gröfste Theil der Flüssigkeit über; wird dieser nochmals rectificirt, so erhält man bei 202° das reine Caproyl.

Das Caproyl ist eine ölartige, farblose Flüssigkeit, von angenehmem,

aromatischem Geruch; es zeigt einen constanten Siedepunkt von 202°, löst sich nicht im Wasser, aber leicht in Alkohol oder Aether.

Das Caproyl geht nicht sehr leicht Verbindungen ein; es wird von Schwefelsäure nicht angegriffen; Salpetersäure kann längere Zeit damit gekocht werden, ohne es zu zersetzen; selbst durch wiederholte Destillation mit einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure wird es nur unvollständig oxydirt; es bildet sich hierbei eine geringe Menge Capronsäure.

Durch Chlor wird das Caproyl schon am Tageslicht, unter starker Entwickelung von Salzsäure, angegriffen; es entsteht eine zähe Masse, welche sich beim Sieden zersetzt, indem sich viel Salzsäure entwickelt und Kohle zurückbleibt[1]). *Fe.*

**Capryl. Capryloxyd.** Capryl ist das Radical der Reihe, in welche die Caprinsäure gehört; es ist noch unbekannt, wie auch der dazu gehörende Aether, das Capryloxyd; das Oxydhydrat, den Caprylalkohol, hat Bouis, nach seiner Angabe, durch Zersetzung des Ricinolamids erhalten. *Fe.*

**Caprylalkohol**[2]). Dieser Alkohol der Caprylsäure ist von Bouis 1851 entdeckt worden; er bildet sich bei Einwirkung von schmelzendem Kali auf Ricinolamid oder auf Ricinölsäure neben Fettsäure. Die Zusammensetzung desselben ist $C_{16}H_{18}O_2$ oder $HO.C_{16}H_{17}O$, d. i. Capryloxydhydrat.

Ricinölsäure wird durch Einwirkung von weingeistiger Ammoniaklösung in Ricinolamid verwandelt, und dieses Amid mit Kalihydrat erhitzt; die Zersetzung erfolgt, wenn das Kali, unter Verlust an Wasser, anfängt zu schmelzen. Es entweicht hierbei Wasserstoff und Ammoniak, und eine flüchtige Flüssigkeit, der Capryalkohol, destillirt über, während fettsaures Kali im Rückstande bleibt.

$$\underbrace{C_{36}H_{33}O_4, H_2N}_{\text{Ricinolamid}} + 2\,KO + 4\,HO = \underbrace{2\,KO.C_{20}H_{16}O_6}_{\text{Fettsaures Kali}} + \underbrace{HO.C_{16}H_{17}O}_{\text{Caprylalkohol}} + H_3N + 2\,H.$$

Die flüchtige Flüssigkeit ist ölartig, durchsichtig, riecht aromatisch, hat ein specif. Gew. von 0,823 bei 19°; sie hinterlässt auf Papier einen Fettfleck, siedet bei 180°; ihre Dampfdichte = 4,50; sie brennt mit weifser, leuchtender Flamme. Der Caprylalkohol löst Chlorcalcium auf, es bildet sich eine krystallisirbare Verbindung, die beim Erwärmen, oder wenn sie mit Wasser in Berührung gebracht wird, in Caprylalkohol und Chlorcalcium zerfällt.

Essigsäure und Salzsäure bilden mit Caprylalkohol zusammengesetzte Aetherverbindungen von angenehmem Fruchtgeruch. Schwefelsäure verbindet sich mit dem Alkohol zu einer gepaarten Säure, die mit Baryt und Kalk lösliche, krystallisirbare Salze giebt. Bei höherer Temperatur zerlegt die Schwefelsäure den Caprylalkohol, unter Bildung von einem Kohlenwasserstoff, Caprylen $C_{16}H_{16}$; derselbe Kohlenwasserstoff bildet sich neben anderen von gleicher Zusammensetzung, aber verschiedener Dichtigkeit, bei Einwirkung von geschmolzenem Chlorzink auf den Alkohol.

---

[1]) Brazier und Gossleth, Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXV, S. 268. Pharm. Centralbl. 1851, S. 292. Liebig u. Kopp Jahresbericht 1850, S. 400.

[2]) Bouis, Compt. rend. de l'Acad. XXX, p. 141. — Annal. der Chemie u. Pharm. LXXX, S. 303. — Journ. für prakt. Chemie LIV, S. 318.

Verdünnte Salpetersäure oxydirt den Caprylalkohol und verwandelt ihn in flüssige, flüchtige Säuren (Caprylsäure?); bei anhaltender Einwirkung stärkerer Salpetersäure bildet sich Pimelinsäure, Lipinsäure, Bernsteinsäure und Buttersäure.

Natron-Kalk zerlegt den Alkohol erst über 250°; es entwickelt sich Wasserstoff, während eine flüchtige Säure, mit den Basen verbunden, zurückbleibt. Bei der Einwirkung auf Aetzkalk zerfällt der Caprylalkohol in der Hitze, indem Wasserstoff und Kohlenwasserstoff sich entwickeln.

*Fe.*

Caprylen nennt Cahours einen Kohlenwasserstoff, $C_{16}H_{16}$, den er bei Zersetzung von Oenanthylsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Margarinsäure oder Aethalsäure erhielt. Aufser den verschiedenen Gasen, die durch Brom condensirt werden konnten, bildet sich ein flüssiges Product, aus welchem durch Rectification zwischen 106° bis 110° das Caprylen abgeschieden wurde. Die Flüssigkeit hat bei + 16° ein specif. Gew. von 0,708, siedet zwischen 106° und 110°, und der Dampf hat ein specif. Gew. von 3,95, was einer Condensation auf 4 Vol. entspricht. Bei Behandlung mit Brom giebt es Bromcaprylen, $C_{16}H_{16}Br_2$ [1]).

Auch bei Einwirkung von Schwefelsäure oder Chlorzink auf Caprylalkohol bildet sich das Caprylen, $C_{16}H_{16}$, (nach Bouis [2]) ein flüssiger Kohlenwasserstoff, der leichter ist als Wasser, bei 125° siedet, dessen Dampfdichte 3,90 ist; er brennt mit schöner Flamme.

Der Zusammensetzung nach ist das Caprylen früher auch von Fremy dargestellt worden durch trockene Destillation von Hydrooleinsäure; aus den flüssigen Producten wird durch Rectification eine bei + 110° siedende Flüssigkeit, die gleiche Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff, nach ihm $C_3H_3$ enthält, abgeschieden. Diese Flüssigkeit ist leichter als Wasser, hat einen durchdringenden Geruch, brennt mit schöner, weifser Flamme, wird von Schwefelsäure nicht angegriffen; Chlor verbindet sich aber sehr leicht damit. Fremy hat diesen Kohlenwasserstoff Elaïn genannt [3]).

Da sich (nach Gottlieb) bei der trockenen Destillation von Oelsäure und Oleïn Caprylsäure in reichlicher Menge bildet, so ist es sehr mög lich, dass auch Caprylen entstehe. *Fe.*

Caprylon. Capranon; von Guckelberger 1845 zuerst dargestellt; das Keton der Caprylsäure oder Capransäure. Seine Zusammensetzung ist $C_{15}H_{15}O$. Der Caprylon bildet sich bei der Destillation von caprylsaurem Baryt oder Kalk; die Säure sollte hierbei eigentlich gerade auf in Kohlensäure und Caprylon zerfallen, es bilden sich meist aber auch gasförmige und verschiedenartige flüchtige, condensirbare Producte, und Kohle bleibt im Rückstande. Wird reiner caprylsaurer Baryt für sich destillirt, so bleibt kohlehaltender kohlensaurer Baryt zurück, und man erhält ein sauer reagirendes Wasser mit einem darauf schwimmenden gelben Oel, aus welchem sich nach einiger Zeit weifse Fettflocken ausscheiden; es tritt hier also jedenfalls ein Gemenge verschiedener Producte auf. Ueberdies ist die Ausbeute sehr gering.

Bessere Resultate werden erhalten, wenn eine nicht zu grofse Quan-

---

[1]) Cahours, Compt. rend. de l'Acad. XXXI, p. 142. Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXVI, S. 287.

[2]) Bouis, Compt. rend. de l'Acad. XXXIII, p. 141. Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXX, S. 303.

[3]) Fremy, Annal. d. Chem. u. Pharm. XX, S. 65.

tität eines Gemenges von 1 Thl. caprylsaurem Baryt mit 2 Thln. trockenem Kalkhydrat, etwa $^1/_2$ Unze mit 1 Unze, auf ein Mal destillirt werden, indem man schnell bis zu der nöthigen Temperatur erhitzt, so dass jede Operation in 25 bis 30 Minuten beendigt ist. Die entstehenden schweren, weifsen Dämpfe verdichten sich in einer kalt gehaltenen Vorlage bald zu einer gelblichen Masse von Butterconsistenz. Durch Pressen zwischen Papier wird ein dunkles Oel entfernt, und es bleibt dann eine weifse, krystallinische Masse zurück, das Caprylon, welches durch Waschen mit schwachem, kaltem und Umkrystallisiren aus starkem, siedendem Alkohol vollkommen rein erhalten wird. Das Caprylon ist weifs, ähnlich dem chinesischen Wachs, geschmacklos, hat einen schwachen wachsartigen Geruch; es ist leichter als Wasser, sinkt aber in Weingeist von 0,89 zu Boden, schmilzt bei 40°, erstarrt schon bei 38° zu einer strahlig krystallinischen Masse. Bei 170° lässt es sich unverändert destilliren. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, fetten und ätherischen Oelen; in Alkohol von 80° löst es sich schon in der Kälte, in kochendem Weingeist ist es fast in jeder Menge löslich; es krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in weifsen, seideglänzenden Nadeln.

Durch Kali wird das Caprylon nicht verändert; kalte Salpetersäure wirkt auch nicht darauf ein, wird sie aber erwärmt, so erfolgt eine sehr heftige Reaction; es bildet sich eine dunkelgelbe, ölige, saure Flüssigkeit, welche kaum in Wasser löslich ist, und daher durch Waschen von der anhängenden Salpetersäure befreit werden kann. Die reine Flüssigkeit hat einen brennend aromatischen Geschmack, ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in wässerigen Alkalien; die ammoniakalische Lösung fällt die Silber- und Bleisalze; der Niederschlag ist eigelb. Das Silbersalz zersetzt sich rasch, selbst unter der Luftpumpe; beim Erwärmen verpufft es. Die Zusammensetzung der Säure ist nicht ermittelt. *Fe.*

Caprylsäure[1]). Capransäure (Berzelius). Diese flüchtige Säure ward zuerst in der Butter von Lerch 1843 aufgefunden, und ihre Zusammensetzung zu $HO.C_{16}H_{15}O_3$ bestimmt.

Sie findet sich ferner in vorwaltender Menge in dem Cocosnussöl und im Menschenfett, und wahrscheinlich im menschlichen Schweifs; sie ist ferner in dem Fuselöl der Rübenmelasse enthalten. Auch sie bildet sich bei der Destillation von Oleïn oder Oelsäure haltenden Fetten neben Capronsäure in nicht unbedeutender Menge, so wie bei der Oxydation von Oelsäure oder von den flüchtigen Destillationsproducten der Fette und der Choloidinsäure mit Salpetersäure.

Caprylsäure wird aus den flüchtigen fetten Säuren erhalten, die durch Destillation des verseiften Cocosnussöls mit Wasser abgeschieden sind; die fetten Säuren werden mit Barytwasser neutralisirt und die Lösung bis zum Krystallisiren eingedampft, wobei sich der schwerer lösliche caprylsaure Baryt zuerst abscheidet; durch Zersetzung des Barytsalzes mit Säure wird die Caprylsäure als ölige Flüssigkeit getrennt (Fehling).

Die Caprylsäure kann auch aus Oleïn oder Oelsäure dargestellt werden durch trockene Destillation. Das Destillat wird mit kohlensaurem Natron digerirt, die Lösung siedend eingedampft, um die nicht sauren, flüchtigen Kohlenwasserstoffe zu verjagen, worauf sich Fettsäure, Oelsäure, Capronsäure und Caprylsäure abscheiden.

---

[1]) Literatur (vgl. bei Caprinsäure).

Die fetten Säuren werden mit Barytwasser neutralisirt und die wässerige Lösung durch Eindampfen concentrirt, worauf beim Erkalten zuerst das caprylsaure Barytsalz krystallisirt, welches dann, mit Säure zersetzt, die Caprylsäure giebt (Gottlieb).

Die Caprylsäure ist im reinen Zustande farblos, schmilzt bei 14°—15°, wird unter + 12° wieder fest; sie hat bei 20° ein specif. Gew. von 0,911, zeigt einen schwachen, nicht angenehmen Geruch, im verdünnten Zustande wie menschlicher Schweifs; erwärmt zeigt sie einen stärkeren Geruch, an Fettsäure erinnernd. Sie siedet + 236° — 238°, und ihr Dampf, der die Augen stark reizt, hat ein specif. Gew. von 4,97, oder zeigt eine Verdichtung auf 4 Volumen. Die Säure löst sich kaum in Wasser; siedendes Wasser löst $^1/_{400}$ Säure, die sich beim Erkalten der Flüssigkeit unter + 10° krystallinisch abscheidet. In Alkohol und Aether löst sie sich in jedem Verhältniss.

Beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk oder Baryt zerfällt die Caprylsäure; es bildet sich Kohlensäure und ein Gemenge verschiedener flüchtiger Producte, darunter Caprylon und vielleicht der Aldehyd der Caprylsäure, nebst brennbaren Gasen (s. Caprylon). *Fe.*

**Caprylsaure Salze.** Die caprylsauren Salze mit alkalischer Basis sind im Wasser leicht löslich, aber nicht wohl krystallisirbar; die Salze der erdigen Alkalien lösen sich schwer im Wasser und sind gut krystallisirbar; die caprylsauren Metallsalze sind fast unlöslich.

Caprylsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.C_{16}H_{15}O_3$. Die Säure lässt sich durch Lösen in 1 Thl. Alkohol und Erwärmen der Lösung mit $^1/_2$ Thl. Schwefelsäure leicht ätherificiren; der Aether scheidet sich in wenigen Secunden ab; er wird mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Der Aether ist eine farblose Flüssigkeit von ananasähnlichem Geruch; sein specif. Gew. ist 0,874 bei + 15°; er siedet bei 214°, und sein Dampf zeigt 5,94 specif. Gew.; er löst sich kaum in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether.

Caprylsaurer Baryt: $BaO.C_{16}H_{15}O_3$. Der caprylsaure Baryt wird zunächst bei der Trennung der Capron- und Caprylsäure erhalten; er krystallisirt aus der heifs gesättigten Lösung vor dem capronsauren Baryt in sehr lockeren, fettglänzenden Schuppen; beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung krystallisirt er in mohngrofsen, weifsen Körnern, von fast kalkartigem Ansehen. Das sehr voluminöse Salz löst sich schwierig in Wasser, 100 Thle. Wasser von + 10° lösen nur 0,79 Thle. Salz; 100 Thle. siedendes Wasser lösen 2 Thle. Salz. In Alkohol und Aether ist das Salz ganz unlöslich. Nach dem Trocknen zeigt es einen schwachen Fettsäuregeruch und wird schwer vom Wasser befeuchtet.

Caprylsaures Bleioxyd: $PbO.C_{16}H_{15}O_3$. Das Salz wird durch Fällen einer Auflösung von caprylsaurem Baryt mit salpetersaurem Bleioxyd erhalten; es bildet sich ein weifser, in Wasser schwer löslicher Niederschlag. An der Luft ist das Salz unveränderlich, bei 100° schmilzt es.

Caprylsaures Methyloxyd: $C_2H_3O.C_{16}H_{15}O_3$. Diese Verbindung wird in analoger Weise wie die Aethylverbindung erhalten. Die farblose Flüssigkeit zeigt einen stark aromatischen Geruch, der aber noch an Holzgeist erinnert, und hat ein specif. Gewicht von 0,882.

Caprylsaures Silberoxyd: $AgO.C_{16}H_{15}O_3$, entsteht beim

Fällen von caprylsaurem Baryt mit salpetersaurem Silberoxyd; der Niederschlag ist weifs und in Wasser unlöslich. *Fe.*

Carajuru oder Crajuru ist der Name eines aus Para kommenden violetten Stoffs, welcher, wie Orlean, zum Färben gebraucht wird. Ueber den Ursprung desselben weifs man nichts Gewisses. Vielleicht ist er identisch mit dem Chicaroth, welches aus den Blättern der *Bignonia Chica* bereitet wird, und unterscheidet sich von diesem nur durch gröfsere Reinheit. Nach Virey[1]) stellt diese Substanz ein mehlartiges, zusammengebackenes, leichtes Pulver dar, welches geruch- und beinahe geschmacklos ist und beim Reiben lebhaft kupferglänzend wird. Es ist löslich in Alkohol, Aether und Oelen, unlöslich in Wasser. Aus der Auflösung in Alkalien wird es durch Säuren unverändert gefällt. Es verbrennt mit Flamme und hinterlässt viel Asche. *Wp.*

## Carbamid — Carbanilid, s. Anilide.

**Carbaminsäure. Carbamidsäure.** Carbamid-Kohlensäure. Die Aminsäure des sauren kohlensauren Ammoniaks, welche sich zu diesem verhält, wie die Oxaminsäure zum sauren oxalsauren Ammoniak.

$$\underbrace{\dot{N}H_4O.HO + 2C_2O_3}_{\text{saures oxalsaures Ammoniak.}} - 2HO = \underbrace{HO.C_4O_5;\dot{N}H_2}_{\text{Oxaminsäure.}}.$$

$$\underbrace{\dot{N}H_4O.HO + 2CO_2}_{\text{saures kohlensaures Ammoniak.}} - 2HO = \underbrace{HO.C_2O_3;\dot{N}H_2}_{\text{Carbaminsäure.}}.$$

Die Carbaminsäure lässt sich als eine gepaarte Kohlensäure ansehen, in welcher das Carbamid, das Amid des neutralen kohlensauren Ammoniaks: $CO,\dot{N}H_2$ der Paarling ist.

$$\underbrace{HO.C_2O_3,\dot{N}H_2}_{\text{Carbaminsäure.}} = \underbrace{HO.CO,\dot{N}H_2;CO_2}_{\text{Carbamid-Kohlensäure.}}$$

Die Carbaminsäure ist noch nicht isolirt, sondern nur in Verbindung mit Aethyloxyd, Methyloxyd, Amyloxyd und Ammoniumoxyd bekannt. *Fe.*

**Carbaminsaure Salze. Urethane.** Die erste dieser Verbindungen wurde von Dumas entdeckt; er nannte sie Urethan, von *Ureum*, Harnstoff, weil er, indem er die Aequivalentenzahl der Carbaminsäure verdoppelte ($N_2H_4C_4O_6$), diese Säure als aus Harnstoff ($N_2H_4C_2O_2$) und 2 Aeq. Kohlensäure ($2CO_2$) gepaart ansah.

Den Elementen nach lassen sich die Verbindungen der Carbaminsäure mit Aethyloxyd, Methyloxyd u. s. w. auch ansehen als Verbindungen der entsprechenden Ammoniake mit 2 Aeq. $CO_2$.

$$C_nH_{n+1}O.C_2O_3,\dot{N}H_2 + = \left\{\begin{matrix} H_2 \\ C_nH_{n+1} \end{matrix}\right\} N + 2CO_2.$$

Dem Verhalten nach ist jedoch in diesen Verbindungen keine zusammengesetzte Ammoniakbase enthalten.

Die carbaminsauren Verbindungen entstehen durch Einwirkung von Ammoniak auf die chlorkohlensauren Verbindungen, indem die Chlorkohlensäure $C_2\left\{\begin{matrix} O_3 \\ Cl \end{matrix}\right\}$ sich mit 2 Aeq. Ammoniak ($2NH_3$) zerlegt in Carbaminsäure: $C_2O_3,\dot{N}H_2$, welche mit der Base verbunden bleibt, und Salmiak ($\dot{N}H_4Cl$). Die carbaminsauren Salze entstehen ferner bei Ein-

[1]) Journ. de Pharm. 1844, p. 151.

wirkung von Ammoniak auf die kohlensauren Verbindungen der Basen, indem 2 Aeq. Kohlensäure ($2\,CO_2$) und 1 Aeq. Ammoniak ($NH_3$) sich unter Abscheidung von Wasser ($HO$) in Carbaminsäure ($C_2O_3, NH_2$) umsetzen.

Endlich entstehen carbaminsaure Salze auch durch Einwirkung von Chlorcyan auf die Alkohole, wobei das Chlorcyan ($Cy\,Cl = C_2NCl$) sich mit den Elementen des Wassers ($3\,HO$) vereinigt zu Carbaminsäure ($C_2O_3, NH_2$) und Salzsäure ($HCl$).

Carbaminsaures Aethyloxyd. Urethan (Dumas). Aethylurethan. Carbamid-kohlensaures Aethyloxyd. Aethyloxyd-Carboamid (Löwig). Eine indifferente, schön krystallisirte Verbindung, von Dumas 1837 entdeckt. Seine Zusammensetzung ist $C_6H_7NO_4$ oder $C_4H_5O.C_2O_3, NH_2$, das ist carbaminsaures Aethyloxyd; nach Berzelius ist die Formel $C_4H_5O.CO_2 + NH_2CO$: carbamid-kohlensaures Aethyloxyd. Dumas betrachtete es, indem er die Formel verdoppelte, zu $C_{12}H_{14}N_2O_8$ als $2(C_4H_5O.CO_2) + N_2H_4C_2O_2$, d. i. kohlensaures Aethyloxyd mit Harnstoff. Der Chlorkohlensäure-Aether (s. Bd. II. S. 220) wird durch trockenes wie durch flüssiges Ammoniak zersetzt, indem sich Urethan und Salmiak bildet.

$$\underbrace{C_4H_5O.C_2O_3Cl}_{\text{Chlorkohlensäureäther.}} + \underbrace{2NH_3}_{\text{Ammoniak.}} = \underbrace{C_4H_5O.C_2O_3,NH_2}_{\text{Urethan.}} + \underbrace{NH_4Cl}_{\text{Salmiak.}}$$

Der Chlorkohlensäureäther wird in überschüssigem flüssigen, concentrirtem Ammoniak gelöst, dabei erhitzt sich die Masse so, dass zuweilen ein starkes Aufkochen erfolgt. Die Lösung wird zuerst im luftleeren Raum zur Trockne abgedampft und der Rückstand dann in einer Retorte im Oelbade destillirt; dabei geht der carbaminsaure Aether, während der Salmiak zurückbleibt, als ein flüssiges Oel über, welches beim Erkalten zu einer blättrigen, wallrathähnlichen Masse erstarrt. Wenn die Substanz noch Salmiak enthält, was sich in der wässerigen Lösung bei Zusatz von Silber zeigt, so wird der Aether nochmals vorsichtig destillirt, wobei dann aller Salmiak zurückbleibt (Dumas).

Aus kohlensaurem Aethyloxyd lässt sich das Urethan leicht darstellen, wenn er mit seinem gleichen Volum flüssigem Ammoniak übergossen wird; beim ruhigen Stehen löst sich der Aether ganz im Ammoniak, und beim Verdampfen der Lösung im Vacuum bleibt das carbaminsaure Aethyloxyd zurück, während Alkohol entweicht (Cahours[1]). Die Zersetzung lässt sich durch folgendes Schema ausdrücken:

$$\underbrace{2(C_4H_5O.CO_2)}_{\text{Kohlensaurer Aether.}} + NH_3 = \underbrace{C_4H_5O.C_2O_3,NH_2}_{\text{Carbaminsaurer Aether.}} + \underbrace{HO.C_4H_5O}_{\text{Alkohol.}}$$

Wird wässeriger Alkohol mit Chlorcyan zusammengebracht, so zeigt sich nicht augenblicklich eine Wirkung, diese tritt erst nach und nach ein, schneller im Sonnenlicht, und beim Erwärmen auf dem Wasserbad; zuweilen kann die Reaction sich plötzlich so steigern, dass sie das Gefäss, in welchem die Lösung enthalten ist, mit Heftigkeit zertrümmert. Geht die Reaction in einem zugeschmolzenen Kolben bei gelinder Wärme allmälig vor sich, so scheiden sich Salmiakkrystalle ab; der Geruch nach Chlorcyan verschwindet, und statt dessen zeigt sich ein ätherartiger Geruch. Die Flüssigkeit wird dann destillirt, dabei geht Chloräthyl zuerst fort, bei 80 bis 130° geht Kohlensäureäther über, und endlich bleibt

---

[1]) Cahours, Compt. rend. de l'Acad. XXI, p. 629. Journ. f. prakt. Chem. XXXVI, S. 141.

carbaminsaurer Aether neben Salmiak zurück, die wieder durch Destillation getrennt werden.

Es bilden sich hier also neben Urethan noch Chloräthyl, kohlensaures Aethyloxyd und Salmiak. 1 Aeq. Chlorcyan und 2 Aeq. Alkohol enthalten die Elemente von 1 Aeq. Carbaminsäureäther und 1 Aeq. Chloräthyl:

$$\underbrace{(C_2N\ddot{C}l)}_{\text{Chlorcyan.}} + 2\underbrace{(H\ddot{O}.C_4H_5O)}_{\text{Alkohol.}} = \underbrace{C_4H_5O.C_2O_3,N\ddot{H}_2}_{\text{Urethan.}} + \underbrace{C_4H_5\ddot{C}l}_{\text{Aethylchlorür.}}$$

Der Salmiak, der sich bei dieser Reaction bildet, muss sich in Folge einer andern Zersetzungsweise des Chlorcyans vielleicht neben Kohlensäureäther bilden; 1 Aeq. Chlorcyan ($C_2N\ddot{C}l$) kann nämlich unter Aufnahme der Elemente des Wassers ($4H\ddot{O}$) zerfallen in Salmiak ($N\ddot{H}_4\ddot{C}l$) und 2 Aeq. Kohlensäure ($2CO_2$), welche letztere sich mit Aethyloxyd vereinigt (Wurtz[1]).

Das carbaminsaure Aethyloxyd ist ausgezeichnet dadurch, dass es sehr leicht grofse, schöne Krystalle bildet; es ist farblos, schmilzt unter 100°, trocken destillirt es bei 180° unverändert über, das ölige Destillat erstarrt zu einer blättrig-krystallinischen, dem Wallrath ähnlichen Masse; feucht destillirt, zersetzt sich ein Theil unter Entwickelung von Ammoniak (kohlensauren Ammoniak?); der Dampf des Aethers hat ein specif. Gewicht von 3,08. Es löst sich leicht in kaltem und warmem Wasser, wie auch in Alkohol; die Lösung ist neutral, und wird nicht durch Silberlösung getrübt, wenn sie frei von Salmiak ist.

Carbaminsaures Ammoniumoxyd: s. kohlensaures Ammoniak, Bd. IV, S. 474 und Aminsäuren und Ammoniaksalze, Suppl. S. 155 u. 156.

Carbaminsaures Amyloxyd. Carbamid-kohlensaures Amyloxyd. Amylurethan. Diese Verbindung ist von Medlock[2]) 1850 entdeckt. Seine Zusammensetzung ist: $C_{10}H_{11}O.C_2O_3N\ddot{H}_2$, oder $C_{12}H_{13}NO_4$; nach Berzelius wäre es carbamid-kohlensaures Amyloxyd: $C_{10}H_{11}O.CO_2 + CO,N\ddot{H}_2$. Diese Verbindung entsteht analog dem Aethylurethan. Ganz trockenes Chlorkohlenoxydgas (Phosgengas) wird in einen trockenen Ballon gebracht, der wasserfreies Fuselöl enthält; das Gas wird schnell unter Wärmeentwickelung absorbirt (1 Gramm Fuselöl absorbirt fast 1 Litre Gas); war Feuchtigkeit zugegen, so bildet sich eine schwerere Schicht von wässeriger Salzsäure, und oben auf schwimmend eine bernsteingelbe Schicht von unreinem chlorkohlensaurem Amyloxyd ($C_{10}H_{11}O.C_2\left\{\begin{matrix}O_3\\ \ddot{C}l\end{matrix}\right.$); diese Verbindung kann durch Destillation nicht gereinigt werden, weil sie sich dabei zerlegt. Bei der Darstellung des Amyläthers wird daher die Gegenwart von Wasser sorgfältig vermieden und die unreine, bernsteingelbe Flüssigkeit sogleich mit Ammoniak übergossen; dabei findet eine starke Erhitzung statt. Die auf der Oberfläche schwimmende Substanz erstarrt beim Erkalten krystallinisch; sie wird dann, um anhängendes Fuselöl zu entfernen, zwischen Fliesspapier abgepresst und darauf durch Waschen mit Wasser von Salmiak gereinigt (Medlock).

Zwischen dem chlorkohlensauren Amyloxyd und den Elementen des Ammoniaks findet nur folgende Umsetzung statt:

---

[1]) Wurtz, Journ. de pharm. et de chim. [3] XX, p. 14. — Annal. d. Chemie u. Pharm. LXXIX, S. 286.

[2]) Medlock, Quart. Journ. of the Chem. Soc. II, p. 212; Annal. d. Chemie u. Pharm. LXXI, S. 104; Pharm. Centralbl. 1850, S. 8.

$$\underbrace{C_{10}H_{11}O.C_2\left\{\begin{matrix}O_3\\Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorkohlensaures Amyloxyd.}} + 2NH_3 = \underbrace{C_{10}H_{11}O.C_2O_3,NH_2}_{\text{Amylurethan.}} + \underbrace{NH_4Cl}_{\text{Salmiak.}}$$

Das Amylurethan bildet sich auch bei Einwirkung von Chlorcyan auf Amylalkohol; Fuselöl absorbirt Chlorcyan rasch, die Flüssigkeit bräunt sich, und es scheidet sich reichlich Salmiak ab. Die Flüssigkeit wird dann destillirt, wo bei ungefähr 100° Chloramyl und bei 220° carbaminsaures Amyloxyd übergeht; um es zu reinigen, wird es aus Alkohol krystallisirt (Wurtz[1]).

Das Amylurethan ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich; aus diesen Lösungen krystallisirt es in seideglänzenden, irisirenden Nadeln; es schmilzt bei 60° und destillirt bei 220° unverändert; das Destillat erstarrt beim Erkalten zu einer fettigen, blätterig-krystallinischen Masse.

Der carbaminsaure Amyläther löst sich in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure vollständig, ohne sich zu zersetzen; Wasser scheidet ihn unverändert wieder ab; wird die Lösung erhitzt, so bildet sich Kohlensäure, schweflige Säure, Amylschwefelsäure und schwefelsaures Ammoniak.

Mit kaustischem Baryt erhitzt, zersetzt sich das Amylurethan, es bildet sich Kohlensäure, Ammoniak und Fuselöl, wobei ein Theil der Substanz das zu dieser Umsetzung nöthige Wasser abgiebt, indem er vollständig zerstört wird.

Carbaminsaures Methyloxyd. Urethylan (Dumas). Methylurethan. Carbamid-kohlensaures Methyloxyd. Methyloxyd-Carboamid. Die Verbindung ist von Dumas entdeckt, später von Echeverria[2]) zuerst rein dargestellt und näher untersucht. Ihre Zusammensetzung ist $C_4H_5NO_4$, d. i. $C_2H_3O.C_2O_3,NH_2$, oder nach Dumas $2(C_2H_3O.CO_2) + C_2H_4N_2O_2$. Es enthält die Elemente von Methylamin und 2 Aeq. Kohlensäure $C_2\left\{\begin{matrix}H_3\\H_2\end{matrix}\right\}N + 2\,CO_2$.

Wird chlorkohlensaures Methyloxyd mit Ammoniak übergossen, so löst es sich auf, und es bildet sich neben Salmiak ein weifses krystallisirbares Product, wahrscheinlich Methylurethan (Dumas).

Um diese Verbindung rein zu erhalten, wird Chlorcyan in Holzgeist geleitet, der mit wenig Wasser versetzt ist; dasselbe wird stark absorbirt; eine Einwirkung zeigt sich hier erst dann, wenn die Flüssigkeit mit dem Gas gesättigt ist; die Reaction wird aber dann auch bald so heftig, dass die Flüssigkeit in's Sieden geräth, und es scheidet sich Chlorammonium aus. Die von diesen Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit wird in einer Retorte abgedampft, es geht (wahrscheinlich Chlormethyl und kohlensaures Methyloxyd) neben Holzgeist fort; dabei scheidet sich noch mehr Salmiak aus, der wieder abfiltrirt und abgepresst wird, worauf man das Filtrat von Neuem in einer Retorte destillirt; sein Siedpunkt steigt hierbei fortwährend; das zwischen 140° und 180° bis 190° Uebergehende wird besonders aufgefangen; bei der letzten Temperatur jedoch die Destillation abgebrochen, weil nun der Rückstand in der Retorte dickflüssig und schwarz wird und ein stark gefärbtes Destillat giebt.

---

[1]) Wurtz, Journ. de pharm. et de chim. [3], XX, p. 14. Annal. d. Chem. und Pharm. LXXIX, S. 288.

[2]) Journ. de pharm. et de chim. [3], XIX, p. 322. Annal. d. Chem. u. Pharm. XV, S. 47 u. LXXIX, S. 110.

Aus der zwischen 140° bis 190° überdestillirten Flüssigkeit scheiden sich in 12 bis 24 Stunden regelmäfsige Krystalle von Methylurethan ab, welche, zwischen Fliefspapier ausgepresst, vollkommen rein sind.

Die Krystalle des carbaminsauren Methyloxyds bilden farblose, durchsichtige, verlängerte Tafeln, die aus einem schiefen rhombischen Prisma mit sehr verlängerten Endflächen entstanden sind. Sie sind nicht zerfliefslich (nach Echeverria), lösen sich sehr leicht in Wasser, 100 Thle. Wasser lösen bei 11° schon 217 Thle. Methylurethan; 100 Thle. Alkohol lösen bei 15° nur 73 Thle., Aether löst die Krystalle noch weniger. Sie schmelzen bei 52° bis 55°, und erstarren, wenn sie trocken sind, bei 52°; ist aber auch nur die geringste Menge Feuchtigkeit zugegen, so erstarren sie erst bei 50°. Der Methylurethan siedet bei 177°, und destillirt unverändert über, sein Dampf hat ein specif. Gewicht von 2,62.

Durch Schwefelsäure, welche mit ihrem gleichen Gewicht Wasser versetzt ist, wird das carbaminsaure Methyloxyd in der Wärme zersetzt, es bildet sich Kohlensäure, schwefelsaures Ammoniak und Holzgeist. Wird dagegen der Aether mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so entwickeln sich durch weitere Zersetzung des Methyloxyds neben Kohlensäure und schwefliger Säure brennbare Gase.

Durch Erhitzen mit Kali zerfällt der Carbaminsäureäther in Holzgeist, Ammoniak und Kohlensäure, welche sich mit dem Kali verbindet.

$$\underbrace{C_2H_3O.C_2O_3,NH_2}_{\text{Carbaminsaures Methyloxyd.}}+2(KO.HO)=\underbrace{HO.C_2H_3O}_{\text{Holzgeist.}}+2(KO.CO_2)+NH_3$$

*Fe.*

Carbanilamid, s. Anilide.

Carbanilethan, Carbanilmethylan, } s. Carbanilidsäure.

Carbanilid, s. Anilide.

Carbanilidsäure; Carbanilsäure (vgl. S. 228). Eine neuere Untersuchung von Gerland [1]) über die Carbanilidsäure und die isomeren Säuren: Anthranilsäure und Benzaminsäure, hat ergeben, dass diese drei Säuren nicht, wie S. 229 vermuthungsweise ausgesprochen ist, identisch sind, sondern dass nur die Carbanilidsäure Chancel's und die Benzaminsäure Zinin's gleiche Eigenschaften und chemische Constitution besitzen, die Anthranilsäure Fritzsche's dagegen sich in beiden Punkten wesentlich von jenen unterscheidet. Die Angabe Zinin's, dass die Benzaminsäure beim Erhitzen kein, oder nur Spuren von Anilin entwickele, während die Anthranilsäure eine grofse Menge Anilin liefert, hat Gerland bestätigt. Die Benzaminsäure wie die sogenannte Carbanilidsäure liefern beim Erhitzen, namentlich mit Kalihydrat, statt Anilin eine reichliche Menge Ammoniak; erst ganz zuletzt, wenn totale Zersetzung eingetreten ist, sind unter den flüchtigen Zersetzungsproducten Spuren von Anilin wahrnehmbar. Ein wesentlicher Unterschied der Benzaminsäure und Carbanilidsäure von der Anthranilsäure offenbart sich

[1]) Annal. d. Chem. 1853.

ferner in dem Verhalten ihrer wässerigen Lösung gegen salpetrigsaures Gas. Letztere wird dadurch unter Stickgasentwickelung vollständig und gerade auf in Salicylsäure verwandelt, die beiden ersteren in einen festen rothen, harzartigen Körper (s. Benzoesäure S. 498), der die Eigenschaften einer schwachen Säure besitzt, aber nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden konnte. In keiner Periode dieser letzteren Metamorphose war eine Spur von Salicylsäure unter den Zersetzungsproducten bemerkbar.

Die einzige scheinbare Abweichung in den Eigenschaften der Benzaminsäure und Carbanilidsäure besteht darin, dass erstere, wenn man sie nach der Methode Zinin's (S. 498) durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Essigsäure bereitet, stets in kleinen Warzen oder Dendriten sich abscheidet, während die Carbanilidsäure, nach dem von Chancel angegebenen Verfahren durch Zersetzen des Kalisalzes vermittelst Essigsäure dargestellt, stets in deutlichen gröfseren Krystallen anschiefst. Nach Gerland's Versuchen lässt sich jedoch die Benzaminsäure ebenfalls leicht von der Form der Carbanilidsäurekrystalle erhalten, wenn man sie an Kali bindet und aus dem Kalisalz durch Essigsäure niederschlägt; anderseits setzt sich die Carbanilidsäure, aus deren Ammoniaksalz mit Essigsäure gefällt, in undeutlichen Krystallen, in Form von Warzen ab. Worauf diese Erscheinung beruht, ist nicht ermittelt.

Die Angabe Chancel's[1]), dass sich seine Carbanilidsäure beim Erhitzen mit einem Ueberschuss von Kalihydrat in Anilin und Kohlensäure zerlege, ist als unrichtig zu betrachten. Da man mit dem Namen Carbanilidsäure einen bestimmten Begriff verbindet, nämlich darunter eine Säure versteht von der Constitution der Carbamidsäure: $HO.\left\{\begin{matrix}CO\\CO_2\end{matrix}\right., H_2\,N,$ welche an der Stelle von Amid ein Aeq. Anilid enthält: $HO.\left\{\begin{matrix}CO\\CO_2\end{matrix}\right., \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N,$ so gebührt dieser Name, wie es scheint, nur der Anthranilsäure, welche in ihrem chemischen Verhalten, namentlich gegen Kalihydrat, mit der Carbamidsäure grofse Aehnlichkeit besitzt. Chancel's Carbanilidsäure würde richtiger Benzaminsäure oder Amidobenzoesäure zu nennen und als Benzoesäure anzusehen seyn, in deren Radical 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Amid vertreten ist. Betrachtet man, mit Kolbe, die Benzoesäure als das Oxyd des gepaarten Radicals $(C_{12}H_5)^{\frown}C_2$, nämlich als $HO.(C_{12}H_5)^{\frown}C_2,O_3$ so ist diese Amidobenzoesäure durch die rationelle Formel: $HO.(C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\H_2\,N\end{matrix}\right\}^{\frown}C_2,O_3$ auszudrücken. Die Isomerie der Amidobenzoesäure und Anthranilsäure (eigentliche Carbanilidsäure) beruht demnach auf der verschiedenen Gruppirung der näheren Bestandtheile, wie sich aus folgender Zusammenstellung ihrer rationellen Formeln ergiebt:

$$\underbrace{HO.(C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\H_2\,N\end{matrix}\right\}^{\frown}C_2,O_3}_{\text{Amidobenzoesäure.}} \qquad \underbrace{HO.\left\{\begin{matrix}CO,\\CO_2\end{matrix}\right.\left.\begin{matrix}C_1\ H_5\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Anthranilsäure.}}$$

Die Amidobenzoesäure (Benzaminsäure und Chancel's Carbanilidsäre) löst sich in concentrirter englischer Schwefelsäure unter Wärmeentwickelung zu einer klaren Flüssigkeit, die bis zum Kochen erhitzt werden kann, ohne dass sie eine bemerkbare Zersetzung erleidet. Erst nach län-

---

[1]) Compt. rend. par Laurent u. Gerhardt 1849, p. 185.

gerem Kochen tritt Schwärzung und Entwickelung von schwefligsaurem Gas ein. Jene klare Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Masse stark glänzender Nadeln, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser farblos und rein erhalten werden können. Diese ist eine zweibasische Doppelsäure, bestehend aus 1 Aeq. Amidobenzoesäure und 1 Aeq. Schwefelsäure $= 2\,HO\begin{cases}C_{14}H_6NO_3\\S\quad O_3\end{cases} + 2$ aq., von intensiv süssem Geschmack. Es gelingt jedoch nicht, sie an Basen zu binden, indem sie selbst durch Behandlung mit kohlensauren Oxyden, so wie beim Erwärmen mit Chlorbarium in Amidobenzoesäure und Schwefelsäure zerfällt. — Auf gleiche Weise geht die Amidobenzoesäure eine krystallirbare Verbindung mit concentrirter, farbloser Salpetersäure ein, die ohne Zerlegung im Wasserbade von der überschüssigen Salpetersäure befreit werden kann. Sie krystallisirt aus kochendem Wasser oder Alkohol in glänzenden Blättchen, die sich an der Luft unverändert erhalten. Ihrer Zusammensetzung entspricht die Formel: $2\,HO.\begin{cases}C_{14}H_6HO_3\\NO_5\end{cases}$. Metalloxyde und kohlensaure Oxyde zerlegen sie in ähnlicher Weise wie die Doppelschwefelsäure.

Aehnlich verhält sich die Anthranilsäure gegen Schwefelsäure und Salpetersäure; und nur insofern wirkt die Schwefelsäure verschieden darauf ein, als diese beim Erwärmen gleich eine Zersetzung der Anthranilsäure und Kohlensäureentwickelung bewirkt. Wahrscheinlich wird hierbei Sulfanilidsäure gebildet. *H. K.*

Carbazot nennt Thaulow ein, nach ihm, dem Cyan isomeres Gas, welches durch Glühen von Cyansilber erhalten wird. Es hat dieselbe Zusammensetzung wie Cyan, denn es besteht aus $C_2N$, ist farblos, riecht eigenthümlich, greift die Augen stark an, und wirkt reizend auf die Schleimhäute der Respirationsorgane. Das Gas hat ein specif. Gewicht von 1,73, wird bei $-4^0$ schon tropfbar flüssig; es ist brennbar mit rother Flamme. Wasser absorbirt 15 Vol. desselben. Kalium und Natrium verbrennen darin zu Carbazotmetallen. Es löst sich in Kalilauge auf; die Lösung ist gelb, oder wenn concentrirte Lauge genommen wird, braun; es scheidet sich bald ein Niederschlag von Paracyan daraus ab. Wird die gelbliche, frische Lösung mit Salpetersäure neutralisirt, so entsteht auf Zusatz von Eisenoxydullösung kein blauer Niederschlag.

Das neutrale Kalisalz fällt nur die Lösung der Blei- und Silbersalze. Hiernach ist also der Carbazot eine isomere Modification des Cyans, die sich von Cyangase hauptsächlich durch ihren Geruch unterscheidet, und dadurch, dass die Kaliumverbindung Eisensalze nicht fällt (Thaulow). *Fe.*

Carbolein. Dieser Name wurde zuerst von Weschnaeakoff einer wahrscheinlich nur aus Kohlenklein, Fettabfällen und Theer bereiteten Masse gegeben, welche in regelmäfsige prismatische Stücke geformt, als Brennmaterial, besonders auf Dampfschiffen empfohlen wurde. Er gab an, dass 63 Cub.-Fufs seines künstlichen Brennmaterials so viel leisteten, als 100 Cub.-Fufs der besten Steinkohlen und dass das gleiche Gewicht seines Carboleïns noch etwas weniger Raum einnehme als Steinkohlen. Seither sind viele ähnliche Versuche gemacht worden, aus Steinkohlenklein, Coaksklein, Torfkohle, verkohlten Sägespähnen, Aestchen u. a. m., durch Mengen derselben mit Theer und dergleichen, Formen in prismatische Stücke, Pressen und Backen derselben, Brennmaterialien aus billigen Abfällen anzu-

fertigen, welche bei geringem Volumen aufserordentliche Leistungen im Vergleich mit Steinkohlen geben sollten. Zum Theil sind solche Gemenge von Coaksabfällen mit Steinkohlentheer, auch wohl von Steinkohlenklein, welches man zusammengepresst erhitzte, bei der Dampfschiffahrt nach anderen Welttheilen in Anwendung gekommen, weil der ersparte Raum bisweilen so viel mehr Fracht einzunehmen gestattet, dass dadurch der immer noch zu hohe Preis dieser fabricirten Brennmaterialien aufgewogen wird. *V.*

## Carbolsäure, syn. mit Phenylsäure.

## Carbolschwefelsäure, s. Phenyloxydschwefelsäure.

**Carbostyril** nennt Chiozza ein von ihm 1852 entdecktes Zersetzungsproduct der Einwirkung von Schwefelammonium auf Nitrocinnamylsäure. Der Carbostyril ($C_{18}H_7NO_2$) enthält die Bestandtheile der für sich noch nicht dargestellten Amidozimmtsäure minus 2 Aeq. Wasser ($HO.C_{18}\left\{\begin{matrix}H_6\\NH_2\end{matrix}\right.O_3 - 2HO.$); es steht demnach zu dieser Säure hinsichtlich der Zusammensetzung in demselben Verhältniss wie die Amidobenzoesäure (Carbanilidsäure von Chancel) zum Carbanil; deshalb und in Bezug darauf, dass der Styron der Alkohol der Cinnamylreihe ist, wird der Name Carbostyril gewählt (s. Cinnamylsäure, Substitutionsproducte bei Nitrocinnamylsäure, Suppl.). *Fe.*

## Carbosulfamid, syn. mit Hydranzotin, s. d. S. 160.

**Carbothialdin**[1]. Ein Zersetzungsproduct des Aldehydammoniaks durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff, 1848 von Liebig und Redtenbacher entdeckt; seine Zusammensetzung ist $C_5H_5NS_2$. Es entsteht aus 1 Aeq. Aldehydammoniak, $C_4H_7NO_2$, und 1 Aeq. Schwefelkoklenstoff, $CS_2$, indem 2 Aeq. Wasser, $2HO$, austreten. Es ist eine sehr schwache Base. Reines Aldehydammoniak wird in Alkohol gelöst und mit Kohlenstoffsulfid versetzt; die Flüssigkeit erwärmt sich schwach, es verschwindet sogleich die alkalische Reaction und nach einigen Minuten setzen sich glänzende, weifse Krystalle ab, die mit Alkohol abgewaschen, reines Carbothialdin sind.

Das Carbothialdin ist in Wasser und kaltem Aether fast unlöslich; es löst sich schwer in kaltem, aber leicht in kochendem Alkohol, und krystallisirt aus dieser Lösung. In verdünnter Salzsäure löst es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher Ammoniak und Alkalien wieder reines Carbothialdin fällen. Bleibt die salzsaure Lösung einige Zeit stehen, so bildet sich ein weifsgelber, in Wasser unlöslicher Brei; beim Kochen mit überschüssiger Salzsäure bildet sich Salmiak, Schwefelkohlenstoff und Aldehyd. Wird eine weingeistige Lösung von Carbothialdin mit Oxalsäure und Aether versetzt, so scheidet sich oxalsaures Ammoniak in haarförmigen Krystallen ab. Die Lösung des Carbothialdins fällt die

[1]) Liebig u. Redtenbacher, Annal. d. Chem. u. Pharm. LXV, S. 43. — Journ. f. prakt. Chem. XLVI, S. 441. — Pharm. Centralbl. 1848, S. 172.

Kupfersalze grün, Quecksilberchlorid in dicken, käsigen Flocken; in Silberlösung entsteht ein grünlich schwarzer Niederschlag, der sich bald in schwarzes Schwefelsilber umändert. *Fe.*

Cardamomen. Die Samen der *Alpinia Cardamomum* Roxb. oder *Eletteria Cardamomum* White, einer Pflanze, die noch sehr viele andere Namen erhalten hat; sie gehört zur Familie der *Scitamineae*, und wächst auf der Küste Malabar und Coromandel und auf der Insel Ceylon. Es kommen Cardamomensamen von etwas verschiedener Form und Gröfse in den Handel, die kleinen oder malabarischen Cardamomen, nur 3 bis 6 Linien lang, die langen Cardamomen oder Ceylonschen 1 bis $1^1/_2$ Zoll lang; dann kommen noch mittlere Cardamomen von Coromandel von *Eletteria Cardamomum medium* Nees v. Esenbeck, und die gröfste *Cardamomum Amomium angustifolium* Sonn. und von *Amomum macrospermum* Smith.

Die kleinen Cardamomen von Malabar sind die gebräuchlicheren; die eiförmige, dreikantige, dreifächrige, strohfarbige und lederartige glatte Kapsel umschliefst kleine, schwärzliche Samen, die unregelmäfsig mehreckig und runzlig sind, sie haben einen durchdringend campherartigen Geruch und einen stark gewürzhaften, etwas brennenden Geschmack. Die Cardamomen schwellen in Wasser zu einer schleimigen Masse an, sie enthalten, nach Trommsdorf:

| | |
|---|---|
| Aetherisches Oel . . . . . | 4,6 |
| Fettes Oel . . . . . | 10,4 |
| Stärkemehl . . . . . | 3,0 |
| Pflanzenschleim mit Extractivstoff . . . | 1,8 |
| Farbstoff und ein organisch-saures Kalisalz | 2,9 |
| Stärkeartige Pflanzenfaser . . . . . | 77,3 |

Nach älteren Analysen sollen die Samen 12,5 Procent eines scharfen und brennenden Harzes enthalten.

Das ätherische Oel ist frisch farblos oder blassgelb, es wird mit dem Alter gelber; es hat den gewürzhaften Geruch und den brennenden Geschmack der Samen, zeigt ein specif. Gew. von 0,945; es löst sich aufser in Alkohol, Aether und Oelen auch in kaustischem Kali; es detonirt nicht mit Jod, und wird durch Salpetersäure unter starker Erhitzung zersetzt.

Krystalle, die sich aus älterem Cardamomöl abgesetzt hatten, bestanden aus $C_{20}H_{11}O_3$, d. i. $C_{20}H_8 + 3HO$, die Formel des Terpentinölhydrats (Dumas u. Péligot). Das fette Oel der Cardamomen schmeckt ranzig bitterlich, ist nicht austrocknend und verseift erst beim Kochen mit Kalilauge. *Fe.*

Cardol[1]). Ein indifferenter, ölig harziger Körper, der von Städeler 1847 in den Früchten des *Anacardium* oder *Cassuvium occidentale* entdeckt wurde, und daher seinen Namen (von *Anacardium* und *oleum*) erhielt. Die Zusammensetzung des Cardols ist (nach Städeler) $C_{42}H_{31}O_4$ oder vielleicht richtiger $C_{42}H_{30}O_4$. Die Früchte, welche es enthalten, sind die sogenannten *Noix d'acajou*, Mahagoninuss oder westindische Elephantenlaus. In dem Pericarpium der Früchte ist ein brauner, öliger, balsamähnlicher Körper enthalten, der früher schon von Cadet und von

[1]) Städeler, Annal. d. Chemie u. Pharm. LXIII, S. 154. — Journ. f. prakt. Chemie XLIII, S. 262. — Pharm. Centralbl. f. 1848, S. 66.

Digitized by Google

V. de Maltos untersucht ist, und von Letzterem wegen seiner medicinischen Wirksamkeit gerühmt wird.

Um die harzige Substanz zu erhalten, werden die von den Kernen befreiten Nüsse mit Aether ausgezogen, letzterer abdestillirt, und der Rückstand mit etwas Wasser abgewaschen, um geringe Spuren von Gerbsäure zu entfernen. Die rothbraune, balsamähnliche Masse enthält nun, aufser geringen Spuren Ammoniak, eine krystallisirbare Säure, die Anacardsäure, und Cardol. Um die Säure zu trennen, wird die Lösung des Balsams in Alkohol mit Bleioxydhydrat digerirt; dabei bleibt Cardol mit einigen Zersetzungsproducten in etwas Ammoniak in Lösung; diese wird mit dem Bleioxydhydrat gekocht, dann abgedampft, darauf in wenig Alkohol gelöst, und mit etwas Wasser bis zum Trübwerden gemischt, dann mit wässeriger Bleizuckerlösung versetzt, erhitzt und dabei der siedenden Lösung Bleiessig tropfenweise zugesetzt, bis dieselbe fast farblos geworden ist. Die entfärbte Lösung wird darauf, nachdem das Blei mit Schwefelsäure gefällt ist, abdestillirt und mit Wasser versetzt, wobei sich das Cardol abscheidet. Im reinen Zustande ist das Cardol vielleicht farblos, nach der angegebenen Weise wird es als eine gelbliche oder röthliche, ölige Flüssigkeit erhalten von 0,978 bis 23°; beim Erwärmen zeigt sie einen schwachen, angenehmen Geruch. Das Cardol ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es ist nicht flüchtig, wird beim Erhitzen zersetzt, und brennt mit leuchtender Flamme. Cardol, auf die Haut gebracht, bewirkt in wenigen Minuten ein lebhaftes Brennen; wird es dann entfernt, so bildet sich dennoch ein weifser Fleck, und nach 6 bis 8 Stunden eine Blase, die mit einem weifsen, eiterartigen Liquidum gefüllt ist, und deren Heilung ohne alle üblen Nebenwirkungen, jedoch langsamer erfolgt, als wenn Cantharidin angewendet wurde. Ein nicht ganz reines, für medicinische Zwecke jedoch hinlänglich reines Cardol liefse sich leicht darstellen durch Ausziehen der Früchte mit Alkohol, Digeriren der Lösung mit Bleioxydhydrat, bis sie nicht mehr sauer reagirt, theilweises Abdestilliren des Alkohols, und Mischen des Rückstandes mit Wasser, wobei sich denn das Cardol als eine obenaufschwimmende Oelschicht abscheidet. Das reine Cardol verändert sich an der Luft sehr langsam, nach längerer Zeit wird das Oel dunkler. Die Färbung tritt schneller ein bei unreinem Cardol, oder in Berührung mit Basen, oder mit basischem Bleisalz. Durch mäfsig starke Kalilauge wird das Cardol in eine gelblich zähe Masse verwandelt, die sich dann in der kalischen Flüssigkeit löst. An der Luft färbt sich die Lösung blutroth, und giebt dann mit den meisten Erden und Metallsalzen rothe oder violette Niederschläge. Das hier gebildete Product scheint $C_{42} H_{30} O_6$ zu seyn. Wird das Cardol, in Kalilauge gelöst, längere Zeit der Luft ausgesetzt, besonders bei 60° — 80°, so färbt sich die Lösung rothbraun; beim Sättigen derselben mit Kohlensäure scheidet sich eine harzige, braune Masse ab; wird diese in Aether gelöst, und der Aether abdestillirt, so löst Alkohol einen Theil auf, während eine schwarzbraune Kaliverbindung, als darin unlöslich, zurückbleibt. Die alkoholische Lösung ist bei durchfallendem Lichte rothbraun, bei reflectirtem Licht grün und undurchsichtig; bei Zusatz von Kali bleibt dieser Dichroismus ungeändert; bei Zusatz von Säuren wird die Flüssigkeit dunkelgelb. Die alkoholische Lösung giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen nach dem Trocknen zimmtfarbenen Niederschlag; derselbe ist unlöslich in Alkohol, löst sich aber in Aether, und wird aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt; er enthält

$3\,PbO + 2\,C_{42}H_{30}O_7$; das Cardol hat also Sauerstoff aufgenommen. Wird ein Gemenge von Bleioxydhydrat und Cardol, von Zeit zu Zeit mit Alkohol befeuchtet, der Luft ausgesetzt, so bekommt das Bleioxydhydrat eine violette Farbe, und siedender Alkohol zieht aus dem Gemenge eine rothe Bleiverbindung aus, während ein rothbraunes Bleisalz ungelöst zurückbleibt, wahrscheinlich derselbe Körper, welcher sich in Berührung mit Kali bildet.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Cardol mit blutrother Farbe auf und zersetzt es, es bildet sich hiebei keine gepaarte Schwefelsäure; auf Zusatz von Wasser scheiden sich bald harzige, bald gummiartige Massen ab, je nachdem das Wasser sehr langsam oder rascher hinzukommt. Wird Cardol mit verdünnter Salpetersäure zusammen gebracht, so bildet sich ein dickflüssiger, schön cochenillrother Körper, wie es scheint, dasselbe Product, welches durch Einwirkung von Luft auf eine alkalische Lösung von Cardol entsteht. Wird Cardol langsam in Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht gebracht, so dass die Masse sich nicht erwärmt, so erhält man zuletzt ein zinnoberrothes Pulver, welches sich nur schwer in Alkohol löst, aus welchem Wasser indessen einen Theil mit gelber Farbe löst. Beim Erhitzen von Cardol mit Salpetersäure bildet sich ein rothes, schwammiges Harz, das beim längern Kochen sich in Salpetersäure mit gelber Farbe löst. Beim Abdampfen der Lösung zur Trockne finden sich im Destillat die flüchtigen fetten Säuren, während sich ein Sublimat, vielleicht von Korksäure, bildet.

Das Cardol ist durchaus keine Säure, es bildet aber doch mit einzelnen Basen, obwohl sehr lose Verbindungen; Basen, die leicht Sauerstoff abgeben, reducirt es vermöge seiner Neigung, sich zu oxydiren. Basische Bleisalze fällen eine Lösung von Cardol in schwachem Weingeist leicht; es bilden sich weifse Niederschläge, die in starkem Alkohol löslich sind, und sich in der Luft schnell fleischroth und zuletzt rothbraun färben. Wird der Bleiniederschlag bei möglichstem Luftabschluss gebildet und ausgewaschen, so enthält das Salz: $PbO.C_4H_3O_3 + 3\,PbO.C_{42}H_{31}O_4$ ($C_{42}H_{30}O_4$?). Neutrales essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Silberoxyd fällen die Lösung von Cardol nicht. *Fe.*

Carmeïn nennt Preifser den eigentlichen Farbstoff der Cochenille, nach ihm das Oxydationsproduct eines farblosen Körpers, den er dargestellt haben wollte und Carmin nannte. Da die Preifser'schen Untersuchungen sich als falsch erwiesen haben, so brauchen sie weiter nicht erwähnt zu werden. *Fe.*

Carmin, blauer, Indigocarmin, gefällter Indigo, heifst das mehr oder weniger reine indigblauschwefelsaure Kali oder Natron (s. d. Art. Band IV, S. 49), wie es durch Fällung der schwefelsauren Indigolösung mit Pottasche oder mit Soda, oder zuweilen auch mit Kochsalz dargestellt wird. *Fe.*

Carminaphton, ein von Laurent entdecktes Zersetzungsproduct des Naphtalins, welches durch Einwirkung von Chromsäure entsteht (s. Naphtalin, Zersetzungsproducte durch Chromsäure). *Fe.*

Carminsäure [1]) (Warren de la Rue). Carmin (s. Bd. II,

[1]) Arppe, Annal. d. Chemie u. Pharm. LV, S. 101. — Warren de la Rue,

S. 83). Preifser hatte vorgeblich aus Cochenilleabkochung mit basisch-salpetersaurem Bleioxyd (von ihm für Bleioxydhydrat gehalten) einen rothen Lack gefällt, der, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, eine gelbliche Auflösung bildete, aus welcher beim Abdampfen ganz weifse Krystalle erhalten seyn sollten; diese nannte er „Carmin", und gab an, dasselbe oxydire sich in Lösung, und bilde dann den Farbstoff der Cochenille, das „Carmeïn". Arppe hat gezeigt, dass, wenn nach der Angabe von Preifser mit basisch-salpetersaurem Bleioxyd gefällt wird, aus der mit Schwefelwasserstoff zersetzten Lösung Krystalle von Oxalsäure erhalten werden.

Eine genauere Untersuchung des Cochenillefarbstoffs ist von Warren de la Rue gemacht worden, welcher fand, dass der Farbstoff eine schwache Säure sey von der Zusammensetzung $C_{28}H_{14}O_{16}$.

Wagner [1]) hat durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Moringerbsäure eine rothe Säure dargestellt, die er Rufimorinsäure nennt, welche nach ihm $C_{14}H_7O_8$ ist, und die er für identisch hält mit der Carminsäure von Warren de la Rue. Die Rufimorinsäure ist kaum löslich in Wasser, während die Carminsäure sich in allen Verhältnissen darin löst; die geringste Menge Ammoniak macht auch die erstere Säure leicht löslich in Wasser, und so könnte wohl die Gegenwart einer geringen Menge Ammoniak in der aus Cochenille dargestellten Carminsäure diesen Unterschied bedingen (Wagner). — Die weiteren Eigenschaften und Darstellung der Rufimorinsäure s. bei Moringerbsäure, Umwandlungen).

Bei der Darstellung der Carminsäure aus Cochenille besteht die Schwierigkeit, ein reines Präparat zu erhalten, darin, dass es nicht leicht gelingt, alle Phosphorsäure und alle stickstoffhaltige organische Materie (s. „Cochenille", im Suppl.) abzuscheiden.

1 Thl. Cochenille wird mit 40 Thln. Wasser etwa 20 Minuten lang gekocht, die colirte Abkochung nach dem Absetzen decantirt, darauf mit einer schwach sauren Lösung von essigsaurem Bleioxyd (auf 6 Thle. Salz 1 Thl. Säure) gefällt, und der Niederschlag auf Leinwand ausgewaschen, so lange sich noch eine merkbare Reaction mit Quecksilberchlorid, von der stickstoffhaltigen Substanz herrührend, zeigt. Der ausgewaschene Niederschlag wird, in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt; beim Umrühren entfärbt sich die Flüssigkeit im Anfange leicht, indem das Schwefelblei den Farbstoff fällt; durch wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoff wird zuletzt alles Bleisalz zersetzt und dann eine tiefrothe Flüssigkeit erhalten. Diese fällt man, nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs, nochmals mit angesäuerter Lösung von essigsaurem Bleioxyd, und zersetzt den Niederschlag nach dem Auswaschen abermals mit Schwefelwasserstoff. Die so erhaltene dunkelrothe Lösung wird nun zuerst im Wasserbade bei höchstens 38° eingedampft, zuletzt unter der Luftpumpe über Schwefelsäure ausgetrocknet, um die rohe Carminsäure zu erhalten. Diese enthält noch Phosphorsäure und eine Stickstoffverbindung; um sie davon zu reinigen, werden $^7/_8$ der rohen Säure in siedendem, absolutem Alkohol, das letzte $^1/_8$ der Säure in Wasser gelöst und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt; mit diesem carminsauren Bleioxyd digerirt man die alkoholische Lösung der rohen Carminsäure, um die Phosphor-

---

Annal. d. Chemie u. Pharm. LXIV, S. 1. — Chem. Society Mem. III, p. 454. — Journ. f. prakt. Chemie. XLIII, S. 511. — Pharm. Centralbl. 1848, S. 81. — Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1847 u. 1848, S. 788.

[1]) Wagner, Journ. f. prakt. Chemie, LII, S. 462. — Pharm. Centralbl. f. 1851, S. 407.

Digitized by Google

säure als phosphorsaures Bleioxyd abzuscheiden. Die alkoholische Lösung wird darauf mit Aether versetzt, wobei sich ein rother Niederschlag bildet, der die Stickstoffverbindung, aber auch noch Farbstoff enthält. Um den letzten abzuscheiden, löst man den rothen Niederschlag nochmals in Alkohol, und fällt wieder mit Aether, wobei die Stickstoffverbindung als brauner, in Aether unlöslicher Niederschlag sich abscheidet, während Carminsäure in Lösung bleibt. Die Lösungen der reinen Carminsäure in Aether-Weingeist werden in einer Retorte abdestillirt und zuletzt im Vacuum zur Trockne abgedampft.

Die reine Carminsäure ist, trocken, eine purpurbraune, zerreibliche, unter dem Mikroskop durchscheinende Masse, nach dem Zerreiben wird sie schön roth; sie löst sich in allen Verhältnissen in Wasser oder Alkohol, so wie in einem Gemenge von Weingeist und Aether, aber wenig in reinem Aether. Die wässerige Lösung verändert sich nicht an der Luft; die starke Säure zersetzt sich erst über 136°, unter Bildung eines sauren Destillats; bei Rothglühhitze zersetzt, bilden sich rothe Dämpfe in geringer Menge, aber ohne alle Spuren öliger Materien. Carminsäure löst sich in concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure ohne Zersetzung.

Chlor, Jod und Brom verwandeln die Carminsäure schnell; mit Brom bildet sich ein gelber, in Alkohol löslicher Körper. Selbst verdünnte Salpetersäure zersetzt die Carminsäure in der Wärme. Wird 1 Thl. Carminsäure nach und nach in 6 bis 7 Thln. erwärmter Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht getragen, so findet eine lebhafte Entwickelung rother Dämpfe statt. Sobald die starke Einwirkung aufgehört hat, wird die Lösung etwa 2 Stunden im Sieden erhalten, wobei der gröfste Theil der Salpetersäure verdampft, und worauf die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt, einem Gemenge von Oxalsäure mit Nitrococcussäure. Um beide zu trennen, fällt man die wässerige Lösung mit salpetersaurem Bleioxyd; die von oxalsaurem Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Abdampfen gelbe, rhombische Prismen von Nitrococcussäure, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden; die Zusammensetzung der Säure ist $2\,\dot{H}O\,.\,C_{16}\,H_3\,N_3\,O_{16} + 2\,aq$; sie ist eine zweibasische Säure, im krystallisirten Zustande mit 2 Aeq. Krystallwasser, welche bei 100° fortgehen; die getrocknete Säure ist: $2\,\dot{H}O\,.\,C_{16}\,H_3\,N_3\,O_{16}$. Die rationelle Formel derselben ist zweifelsohne $2\,\dot{H}O\,.\,C_{16}\begin{cases}H_3\\3\,NO_4\end{cases}O_4$, die Trinitrosäure von $2\dot{H}O\,.\,C_{16}\,H_6\,O_4$, einer stickstofffreien Säure, Coccussäure, die für sich nicht bekannt ist; die Anisinsäure von Cahours und Laurent ist freilich $\dot{H}O\,.\,C_{16}\,H_7\,O_5$, und Cahours hat aus dieser Säure eine Trinitroanisinsäure dargestellt; ob diese Säure mit der Nitrococcussäure noch mehrere Eigenschaften gemein hat als die Zusammensetzung, muss sich erst bei weiteren Untersuchungen zeigen. Auf welche Weise die Bildung der Nitrococcussäure aus der Carminsäure zu erklären sey, ist noch nachzuweisen. Die Nitrococcussäure krystallisirt in rhombischen Platten von rein gelber Farbe, ist löslich in kaltem, mehr noch in heifsem Wasser, ferner in Alkohol und in Aether; die Lösung färbt die Haut gelb; sie löst Zink und Eisen auf, und wird durch Schwefelammonium unter Abscheidung von Schwefel und Bildung einer neuen Säure zersetzt.

Die Nitrococcussäure neutralisirt die Basen, ihre Salze sind alle in Wasser, mehrere auch in Alkohol löslich, sie krystallisiren meistens leicht; beim Erhitzen detoniren dieselben heftig.



Digitized by Google

Nitrococcussaures Ammoniak: $2NH_4O.C_{16}\left\{\begin{matrix}H_3\\3NO_4\end{matrix}\right.O_4 +$ HO. Das Salz scheidet sich in büschelförmigen Nadeln ab, wenn eine ätherische Lösung der Nitrococcussäure mit Ammoniak gesättigt wird. Es verflüchtigt sich beim Erhitzen wahrscheinlich unter gleichzeitiger Zersetzung.

Nitrococcussaurer Baryt: $2BaO.C_{16}\left\{\begin{matrix}H_3\\3NO_4\end{matrix}\right.O_4 + 2HO$. Die Säure wird mit Barytwasser gesättigt, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt, worauf nach dem Abdampfen sich das Salz beim Erkalten in kleinen, gelben Krystallen abscheidet, die in Wasser löslich, aber in Alkohol unlöslich sind.

Nitrococcussaures Kali: $2KO.C_{16}\left\{\begin{matrix}H_3\\3NO_4\end{matrix}\right.O_4$. Das Salz bildet sich beim Sättigen einer Lösung der Säure mit kohlensaurem Kali; es schiefst beim Verdampfen in kleinen, gelben Krystallen an, und scheidet sich als ein blassgelber Niederschlag ab, wenn eine ätherische Lösung der Säure mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol versetzt wird. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, löst sich schwer in Alkohol, ist aber unlöslich in Aether.

Nitrococcussaures Kupferoxyd. Das Salz krystallisirt in apfelgrünen Nadeln beim Abdampfen einer Lösung von kohlensaurem Kupferoxyd in wässeriger Nitrococcussäure.

Nitrococcussaures Silberoxyd: $2AgO.C_{16}\left\{\begin{matrix}H_3\\3NO_3\end{matrix}\right.O_4$. Wird Silberoxyd mit einer wässerigen Lösung von Nitrococcussäure gekocht, so entwickelt sich Kohlensäure; es bildet sich ein brauner Niederschlag, und aus der filtrirten Lösung krystallisirt ein Silbersalz, welches nicht mehr Nitrococcussäure enthält. — Wird kohlensaures Silberoxyd, ohne Anwendung von Wärme, in wässeriger Nitrococcussäure gelöst, die Lösung sodann im Vacuum über Schwefelsäure abgedampft, so bilden sich gelbe, voluminöse, nadelförmige Krystalle von nitrococcussaurem Silberoxyd, die bei 100° orangegelb werden; sie sind löslich in Wasser und Alkohol; über 200° erhitzt, explodiren sie mit grofser Heftigkeit.

Carminsaure Salze. Die Carminsäure ist eine schwache Säure; ihre wässerige Lösung reagirt nur wenig sauer. Die Säure färbt sich in wässeriger Lösung durch die Alkalien purpurroth ohne Fällung, in der alkoholischen Lösung entstehen purpurfarbige Niederschläge. Die wässerige Lösung der Carminsäure wird durch die alkalischen Erden purpurfarbig gefällt; schwefelsaure Thonerde schlägt die Lösung erst nach Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak nieder, wobei sich ein prachtvoll carminrother Lack bildet. Zinnchlorür und Zinnchlorid färben die Lösung der Säure tief carminroth, ohne sie zu fällen; die essigsauren Salze von Kupferoxyd, Bleioxyd, Silberoxyd und Zinkoxyd geben purpurrothe Niederschläge; das Silbersalz zersetzt sich leicht unter Reduction von Silber. Die salpetersauren Oxyde von Blei, Quecksilber und Silber geben röthliche Fällungen.

Die Salze der Carminsäure sind sehr schwierig von constanter Zusammensetzung zu erhalten, vielleicht weil die Fällungsmittel selbst sich

Digitized by Google

zum Theil mit dem Niederschlag verbinden. Es ist bis jetzt nur das Kupfersalz von bestimmter Zusammensetzung erhalten.

Carminsaures Kupferoxyd: $CuO.C_{28}H_{14}O_{16}$. Eine mit Essigsäure versetzte Lösung von Carminsäure schlägt sich nur theilweise mit essigsaurem Kupferoxyd nieder; der Niederschlag wird gewaschen und getrocknet; es ist eine broncefarbene, harte Masse, die sich schwer pulvern lässt. Vielleicht ist diese Verbindung auch ein saures Salz.

*Fe.*

Carmufellinsäure (von Carmufel, Nelkenbaum) haben Muspratt und Jos. Danson[1]) eine Säure genannt, welche sie durch Oxydation des wässerigen Nelkenextracts mit Salpetersäure erhielten.

Formel: $C_{24}H_{20}O_{32} = (HO.C_{24}H_{19}O_{31}?)$

Zu ihrer Darstellung kocht man Nelken (etwa 20 Pfund) mit Wasser aus, dampft den Auszug zu $^1/_5$ Volumen ein und übergiefst den Rückstand mit kalter Salpetersäure, womit man ihn in der Kälte so lange stehen lässt, bis die Masse nicht weiter aufschwillt. Man digerirt alsdann mehrere Tage im Sandbade, wobei Stickoxyd, Kohlensäure und ein zu Thränen reizendes Gas entweichen. Die alsdann von dem Ungelösten abfiltrirte Flüssigkeit, welche Oxalsäure und Carmufellinsäure enthält, setzt letztere nach dem Eindampfen in gelben, glimmerartigen Schüppchen ab. Sie wird in kochendem Wasser gelöst, und das durch Zusatz von essigsaurem Bleioxyd erhaltene unlösliche Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus der von Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich dann nach dem Eindampfen die Säure in weifsen Krystallen aus.

Die Carmufellinsäure ist in Alkohol, Aether und kaltem Wasser unlöslich, in heifsem Wasser, heifsem Ammoniak und Kali löslich. — Beim Erhitzen giebt sie ein gelbes Oel und verbreitet den Geruch nach verbranntem Zucker. Concentirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein; damit erhitzt, verkohlt sie unter Entbindung von schwefliger Säure. Eine mäfsig concentirte Lösung der Säure fällt die Salze der alkalischen Erden, und erzeugt damit eine so dichte gallertartige Masse, dass man das Gefäfs umkehren kann. Mit Kupfersalzen erzeugt sie einen flockigen grünen, mit Silber- und Eisenoxydulsalzen einen ähnlichen weifsen, mit Eisenoxydsalzen einen gelben flockigen Niederschlag.

Der carmufellinsaure Baryt: $BaO.C_{24}H_{20}O_{32}$, durch Kochen äquivalenter Mengen der Säure und essigsaurem Baryt erhalten, ist in Wasser wenig, in Säuren leicht löslich. Ebenso das Bleisalz: $PbO.C_{24}H_{20}O_{32}$.

*H. K.*

*Carotin. Formel: $C_5H_5$ (Zeise). Das nach Wackenroder dargestellte Carotin (vergl. Bd. II, S. 85) enthält, nach Zeise[2]), noch Fett. Rein wird es auf folgende Art gewonnen: der aus der dunkler gefärbter Möhrenvarietät ausgepresste Saft wird mit der 4 — 5fachen Menge Wasser versetzt, dann fügt man Schwefelsäure, welche mit 10 Thln. Wasser verdünnt ist, hinzu. Der dadurch entstandene Niederschlag wird

---

[1]) Phil. Mag. Octbr. 1851. — Pharm. Centralblatt 1852, S. 316.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. XL. S. 297.

Digitized by Google

ausgewaschen und noch 1 bis 1 $^1/_2$ Stunden mit Kalilauge gekocht, welche das Fett und etwas Eiweifs aufnimmt, ohne das Carotin anzugreifen. Man filtrirt dasselbe alsdann ab, rührt es nach dem Auswaschen mit Wasser an und wiederholt die Fällung mit verdünnter Schwefelsäure. Hierauf wird es erst mit schwächerem, dann mit stärkerem Alkohol behandelt, und endlich in Schwefelkohlenstoff gelöst, welcher fremdartige Stoffe zurücklässt. Die blutrothe Auflösung engt man durch Destillation ein wenig ein, mischt sie mit Alkohol und lässt das Carotin durch freiwilliges Verdunsten auskrystallisiren. Die Krystalle werden dann noch mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Sie sind stark glänzend, dunkelroth, dem durch Wasserstoff reducirten Kupfer ähnlich, und riechen schwach, aber angenehm. In Wasser ist das Carotin unlöslich und sinkt darin unter, in Alkohol fast unlöslich, in Aether und Aceton sehr schwer löslich. Es schmilzt bei + 168° C, und bildet beim Erkalten eine dunkelrothe, harzartige, amorphe Masse. Nach dem Schmelzen ist es in Alkohol und Aether viel leichter löslich. Bei + 287° zersetzt es sich, giebt ein wenig Gas und eine kleine Menge eines öligen Körpers, aber viel Kohle. An freier Luft entzündet, verbrennt es ohne Rückstand. Von feuchtem Chlorgase wird es in einen schneeweifsen, chlorhaltigen Körper verwandelt, der in Aether und Schwefelkohlenstoff löslich ist. *Wp.*

Carpobalsamum ist eine im Handel gebräuchliche Benennung für das aus den Früchten des Nelkenpfeffers gewonnene ätherische Oel. *Wp.*

*Carragheen, Carragheenschleim. Vergl. Bd. II, S. 85. Der Carragheenschleim hat, nach Schmidt, die Formel: $C_{12} H_{10} O_{10}$ und gehört demnach, wie die anderen Arten des Schleims, Quittenschleim, Althäschleim u. s. w., zu den sogenannten Kohlehydraten, nicht aber zum Pectin. Schmidt stellte denselben auf die Art rein dar, dass er das Carragheen mit destillirtem Wasser auskochte, das Decoct durch Flanell seihte und so weit abdampfen liefs, bis Alkohol aus demselben den Schleim in zähen Fäden ausschied. Diese wurden stark ausgepresst, wiederum in Wasser aufgeweicht und dann so lange mit salzsäurehaltigem Alkohol geschüttelt, bis alle Kalksalze entfernt waren, darnach mit Alkohol gewaschen und getrocknet. *Wp.*

Carthameïn nennt Preifser das gefärbte Product der Oxydation des farblosen Carthamins unter Einfluss von Alkalien; er gab dem Carthameïn die Formel $C_{26} H_9 O_7$. Die Erfahrung hat es mehr als zweifelhaft gemacht, nicht ob die Resultate von Preifser richtig sind, denn dass sie ganz falsch sind, ist vielfach erwiesen, sondern ob die angebliche Untersuchung je angestellt wurde, und es ist fast mit Gewissheit anzunehmen, dass die angeblichen Resultate Ergebnisse reiner Speculation sind. *Fe.*

*Carthamin. Carthaminsäure (s. Bd. II, S 86 und 87). Dem Carthamin, einem, nach ihm, in farblosen Nadeln krystallisirenden Körper gab Preifser die Formel $C_{26} H_9 O_5$. Der rothe Farbstoff des Carthamins ist alsdann genauer von Schlieper untersucht, wonach die Zusammensetzung desselben $= C_{14} H_8 O_7$ [1])

Zur Darstellung des rothen Farbstoffs wird der Safflor zuerst mit

[1]) Annal. d. Chemie u. Pharm. LVIII, S. 362. Pharm. Centralbl. 1846, S. 725.

Digitized by Google

Wasser ausgewaschen, um den gelben Farbstoff zu entfernen, der Rückstand sodann mit Wasser, dem 15 Proc. krystallisirtes kohlensaures Natron zugesetzt ist, einige Stunden stehen gelassen, wonach die Flüssigkeit abgepresst und mit Essigsäure fast neutralisirt wird; in die schwach saure Flüssigkeit bringt man nun Baumwolle, worauf derselben von Zeit zu Zeit wenig Essigsäure zugesetzt wird, bis sie neutralisirt ist. Nach 24 Stunden wird die Baumwolle aus der jetzt gelben Flüssigkeit genommen, und nun mit Wasser, dem $^1/_{20}$ krystallisirtes kohlensaures Natron zugesetzt ist, ausgezogen; die alkalische Lösung sodann mit Citronensäure übersättigt, wobei sich Carthamin in schön carmoisinrothen Flocken abscheidet. Der Niederschlag wird zuerst durch Decantiren gewaschen, dann filtrirt, und auf dem Filter so weit wie möglich ausgewaschen; so lange die Flüssigkeit noch Salze enthält, filtrirt sie gut und klar; wenn aber dies nicht mehr der Fall ist, so geht das Carthamin mit durch das Filter. Es wird dann auf dem Filter getrocknet und mit starkem Alkohol aufgelöst; die Lösung wird zuerst im Wasserbade abdestillirt, und zuletzt im Vacuum abgedampft. Aus der schwarzrothen Flüssigkeit scheiden sich grünschillernde Krusten von Carthamin aus, die zu Boden sinken, während in der Flüssigkeit ein gelbes Zersetzungsproduct des Carthamins enthalten ist. Die gröfstentheils eingedampfte Masse wird dann mit 3 bis 4 Thln. Wasser übergossen, und auf einem Filter so lange gewaschen, bis die Flüssigkeit anfängt roth abzufliefsen.

Das reine Carthamin ist ein compactes, körniges Pulver; es scheint oft krystallinisch, zeigt sich jedoch unter dem Mikroskop immer amorph; beim Reiben nimmt das Pulver Metallglanz an; sehr fein vertheilt, ist es roth. Carthamin ist in Wasser schwer löslich. Die Lösung ist schwach roth; in Weingeist löst es sich leicht mit purpurrother Farbe; ein Tropfen der Lösung, auf einem Uhrglase verdunstet, giebt beim Trocknen einen grünlich metallisch-schimmernden Ueberzug von der Farbe des Murexids. In Aether ist es unlöslich. Carthamin ist keine eigentliche Säure, es bildet mit den Basen keine bestimmten Verbindungen, es löst sich zwar in kaustischen und kohlensauren Alkalien, auch in Barytwasser, mit gelbrother Farbe, ohne aber, selbst bei Zusatz grofser Mengen Farbstoff, sie zu neutralisiren; aus der alkalischen Lösung wird es durch alsbaldigen Zusatz von Essigsäure in Flocken wieder gefällt, längere Zeit mit dem Alkali in Berührung, zersetzt es sich. Die ammoniakalische Lösung wird nicht durch Chlorbaryum oder Chlorcalcium gefällt; mit Quecksilbersublimat giebt sie einen rothen, in Säuren löslichen Niederschlag; durch Eisenchlorid wird sie rothbraun gefällt, durch Zinnchlorür gelbbraun, und dieser Niederschlag ist in Säure löslich. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Bleizuckerlösung gelbe Niederschläge, die sehr wechselnde Mengen Bleioxyd (von 25 bis 68 Proc. wurden gefunden) enthalten, verbunden mit unverändertem Carthamin. Schwefelammonium löst das Carthamin ohne Veränderung, Schwefelsäure mit rother Farbe; bei Zusatz von Wasser scheidet es sich aber nicht wieder ab. Die Lösung des Carthamins ist sehr leicht veränderlich; in alkalischer Lösung verändert es sich sowohl bei Lichtzutritt, als bei Lichtabschluss, indem die Lösung durch Oxydation nach und nach hellgelb wird; erhitzt man eine ammoniakalische Lösung von Carthamin mit Zinnchlorür oder mit saurem chromsaurem Kali, so löst sich der zuerst entstandene Niederschlag unter Zersetzung des Carthamins. Die ammoniakalische Lösung giebt bei Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak einen fast schwarzen

Digitized by Google

Niederschlag, während die Lösung dunkelgrün geworden ist; der Niederschlag ist unlöslich in Salzsäure und scheint eine Verbindung von Kupferoxydul mit einem gelben Farbstoff zu enthalten. Wird eine alkalische Lösung des Carthamins mit Salpetersäure oder schwefliger Säure gefällt, so scheiden sich Flocken ab, die sich beim Erhitzen mit gelber Farbe lösen.

Eine alkoholische Lösung von Carthamin erleidet beim Kochen und Abdampfen eine theilweise Veränderung; es bildet sich ein gelber, in Wasser leicht löslicher Farbstoff, der deshalb durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Abdampfen von allem Carthamin getrennt wird. Dieser Farbstoff bildet eine gummiartige, dunkelbraune, hygroskopische Masse, von der Zusammensetzung $C_{14}H_7O_9$; er ist also mit dem Carthamin entstanden durch Aufnahme von 3 Aeq. Sauerstoff, während sich 1 Aeq. HO ausgeschieden hat. Dieser Körper verbindet sich ohne Veränderung mit Bleioxyd; solche Verbindungen werden erhalten, wenn die angesäuerte Lösung der Substanz mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, und dann durch Zusatz von Ammoniak gefällt wird. Der Niederschlag zeigt einen wechselnden Gehalt an Bleioxyd, so dass die Bestimmung des Atomgewichts hiernach nicht möglich ist.

Wird eine alkalische Lösung von Carthamin der Luft ausgesetzt, so färbt sich dieselbe bald gelb; bei Zusatz von Essigsäure bildet sich ein flockiger, kaffeebrauner Absatz, der in Alkalien sich leicht löst und durch Säuren wieder gefällt wird. Dieser Körper enthält $C_{28}H_{17}O_{16}$; dieſs wäre $2(C_{14}H_8O_7)O + HO$; es haben also 2 Aeq. Carthamin 1 Aeq. O und 1 Aeq. HO aufgenommen. Wird die gelbe, saure Flüssigkeit, aus der die braunen Flocken abgeschieden sind, mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, so entsteht ein brauner Niederschlag in sehr geringer Menge; das Filtrat hiervon giebt mit Ammoniak ein gelbes Bleisalz, welches Bleioxyd enthält, in Verbindung mit einem organischen Körper $C_{14}H_7O_{10}$, welcher also entstanden seyn muss aus Carthamin ($C_{14}H_8O_7$) durch Aufnahme von 4 At. Sauerstoff, unter Abgabe von 1 Aeq. Wasser. *Fe.*

*Caryophyllin (s. Bd. II, S. 88) ist auch von Muspratt dargestellt und analysirt; seine Analysen stimmen noch besser als die von Dumas mit der von Letzterem angenommenen Formel: $C_{10}H_8O$. — Zur Darstellung der Substanz werden die Nelken mit Aether ausgezogen und der ätherische Auszug mit Wasser geschüttelt, wobei sich das Caryophyllin als eine weiſse Substanz abscheidet, die durch Behandlung mit Ammoniak vollkommen rein erhalten werden kann. Wird die ätherische Lösung nur mit wenig Wasser versetzt, so krystallisirt das Caryophyllin in nadelförmigen Krystallen. Es ist eine geruchlose und geschmacklose Substanz, die sich sehr indifferent verhält. *Fe.*

Cascarillin. So hat Duval[1]) einen in der Cascarillrinde enthaltenen krystallisirbaren Bitterstoff genannt. Man stellt denselben auf folgende Art dar: Die gröblich gepulverte Rinde wird mit Wasser extrahirt, der Auszug mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, und der Ueberschuss des Bleies aus der filtrirten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff abgeschieden. Man filtrirt dann wieder, dampft das Filtrat auf zwei Drittel ab und lässt es durch Kohle laufen, worauf das Abdampfen bis zum Erscheinen einer Salzhaut fortgesetzt wird. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene krystallinische Masse wird zuerst mit kaltem Weingeist gewaschen, dann in

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. [3.] VIII, p. 91.

Digitized by Google

kochendem Alkohol gelöst, mit Kohle behandelt und durch Umkrystallisiren und Pressen zwischen Papier gereinigt.

Das Cascarillin krystallisirt in Nadeln oder sechsseitigen Tafeln. Es ist geruchlos und schmeckt bitter. Es schmilzt leichter als Salicin zu einem gelben Harze und entwickelt bei stärkerem Erhitzen sauer riechende Dämpfe. Im Wasser ist es schwer löslich, leichter in Weingeist und Aether. Von Schwefelsäure wird es mit purpurrother Färbung aufgelöst und durch Wasser aus dieser Lösung mit grüner Farbe wieder abgeschieden. Ammoniak färbt den Niederschlag ochergelb, ohne ihn aufzulösen. Concentrirte Salpetersäure löst das Cascarillin mit gelber, Salzsäure mit violetter Färbung. Mit Kalihydrat entwickelt es kein Ammoniak und ist demnach stickstofffrei. *Wp.*

*Caseïn, vgl. Blutbilder, Suppl.

*Cassiaöl (s. Bd. II, S. 96). Das specifische Gewicht des Oels wird sehr verschieden angegeben, selbst dargestelltes Oel hatte, nach van Hees, ein specif. Gewicht von 1,038, käufliches 1,060.

Ein Stearopten des Cassiaöls, welches von China nach Holland kommen soll, ist von Rochleder und Hlasiwetz 1850 untersucht und als Benzhydrol (s. d. S. 484.) bezeichnet.

*Catechin, s. Catechusäure.

*Catechugerbsäure (s. Bd. II, S. 104). Der Gehalt der verschiedenen im Handel vorkommenden Catechusorten ist sehr wechselnd, manche Sorten enthalten über 60 Proc. Gerbsäure, andere enthalten kaum halb so viel; zum Theil mag dies von Beimengungen herrühren, oder davon, dass schon gebrauchtes Catechugummi betrüglicher Weise wieder in den Handel gebracht wird.

Die Zusammensetzung der Catechugerbsäure war von Pelouze zu $C_{18}H_8O_8$ angegeben, Laurent nahm sie dann zu $C_{18}H_{10}O_{10}$, jetzt giebt er an, die krystallisirte Säure sey $4\,HO\,.\,C_{48}H_{26}O_{26}$; die geschmolzene wasserfreie Säure sey $C_{48}H_{26}O_{26}$, und zwar sey sie eine gepaarte Säure aus einem Kohlenhydrat und Catechusäure, ähnlich, wie Strecker es von der Gallusgerbsäure angegeben hat.

Die Catechugerbsäure lässt sich durch Ausziehen des Catechu mit wasserhaltigem Aether im Verdrängungsapparat darstellen nach der von Pelouze für die Galläpfelgerbsäure angewandten Methode. *Fe.*

*Catechusäure, Catechin (s. Bd. II, S. 100), ist die Gallussäure der Catechugerbsäure. Sie bildet sich leicht durch Zersetzung der Catechugerbsäure, wenn die Lösung der unreinen Gerbsäure aus Catechu auf sehr flachen Gefäfsen der Luft ausgesetzt wird; sie scheidet sich dann in nadelförmigen Krystallen oder in Körnern ab (Delffs). Sie bildet sich auch auf der Aufsenfläche thierischer Häute, die nach der Schnellgerbmethode mit einer Lösung von Catechu angefüllt waren (Cooper). Sie findet sich auch im Waldmeister (*Asperula odorata*), nach Schwarz.

Ueber die Zusammensetzung der Catechusäure sind sehr verschiedene Angaben vorhanden; nach Zwenger ist sie im wasserfreien Zustande $C_{20}H_9O_8$; Delffs giebt die Formel $HO\,.\,C_{14}H_6O_6$; Laurent hat früher die Formel $C_{28}H_{10}O_{10}$ gegeben, wonach sie isomer seyn sollte mit

Digitized by Google

Catechugerbsäure; nach seiner neuesten Angabe soll sie als Paarling [1]) mit einem Kohlenhydrat in der Catechugerbsäure seyn:

$$\underbrace{4\,HO\,.\,C_{18}H_{26}O_{26}}_{\text{kryst. Catechusäure}} = \underbrace{2\,(C_{18}H_{10}O_{10})}_{\text{Catechusäure}} + \underbrace{C_{12}H_{10}O_{10}}_{\text{Kohlehydrat}}$$

Die Brenzsäure, das Brenzcatechin (s. Bd. II, S. 102), 1839 von Reinsch entdeckt, entsteht bei der trockenen Destillation der Catechusäure; sie ist nach Zwenger $C_6H_3O_2$; Laurent nimmt ihre Zusammensetzung zu $C_{16}H_{10}O_6$; nach Wagner wäre diese Brenzsäure identisch mit derjenigen Substanz, welche sich bei der trockenen Destillation der Brenzmoringerbsäure bildet, und welche er Oxyphensäure ($C_{12}H_6O_4$) genannt hat; dieselbe Säure soll sich auch noch bilden bei der trockenen Destillation der Kaffeegerbsäure (Rochleder). — (Vgl. Oxyphensäure.)

Der wässerige Auszug der Destillationsproducte des Catechu wird am besten im Vacuum verdampft und dann wiederholt vorsichtig sublimirt.

Bei der Destillation der Catechusäure bleibt ein schwarzer Rückstand, aus dem beim Kochen mit Wasser sich eine Säure löst, während ein harzähnlicher Rückstand bleibt. Die Beziehung des Rückstandes zum Catechin und Brenzcatechin ist noch nicht ermittelt.

Die Brenzcatechusäure ist eine sehr schwache Säure, die nicht einmal die Kohlensäure austreibt. Die wässerige Lösung der Säure, mit reinem oder kohlensaurem Alkali versetzt, oxydirt sich an der Luft schnell, und färbt sich zuerst gelb, dann grün und schwarz.

Die Brenzcatechusäure fällt das essigsaure Bleioxyd, der Niederschlag ist weifs; die Säure färbt die Oxydul- und Oxydsalze des Eisens grün, das essigsaure Kupferoxyd braun; sie reducirt die Lösung von Goldchlorid sogleich, das Platinchlorid erst beim Erwärmen, und das salpetersaure Quecksilberoxydul unvollständig. *Fe.*

*Cathartin (vergl. Bd. II. S. 105). Dieser Name wurde ursprünglich einer Substanz gegeben, welcher, nach Feneulle und Lassaigne, die Sennesblätter ihre abführende Wirkung verdanken. Winckler [2]) hat nunmehr den von ihm aus den reifen Beeren des Kreuzdorns (*Rhamnus cathartica*) dargestellten Bitterstoff eben so benannt. Nach seiner Angabe erhält man das Cathartin auf folgende Weise: die im October gesammelten Beeren werden ausgepresst; den ausgepressten Saft dampft man bis zur Syrupsdicke ab und schüttelt den Rückstand wiederholt mit 80procentigem Weingeist, wobei zuletzt eine blaue, terpentinähnliche Masse zurückbleibt, welche sich mit Alaun und kohlensaurem Kali schön grün färbt. Die alkoholischen, braun gefärbten Flüssigkeiten entfärbt man möglichst mit Thierkohle und verdunstet sie im Wasserbade wiederum bis zur Consistenz eines Syrups, der sich nach einigen Tagen in eine deutlich krystallinische Masse verwandelt. Alkohol von 98 Procent nimmt aus dieser einen bittern Stoff auf und färbt sich dadurch braun, während eine süfsschmeckende Substanz zurückbleibt, welche grösstentheils aus Traubenzucker besteht. Mit Thierkohle entfärbt man so viel als möglich den alkoholischen Auszug und verdunstet ihn dann abermals zum Syrup, welcher nun beinahe reines Cathartin darstellt, aber zu fernerer Reinigung einer Behandlung mit Alkohol und Aether bedarf. Man löst ihn zu diesem Zwecke in Weingeist von 80 Proc., gieſst

[1]) Annal. de chem. et de phys. [3.] XXXVI, p. 385.
[2]) Jahrb. f. prakt. Pharm. XIX, p. 223.

Digitized by Google

auf die Lösung eine Schicht Aether, die dem Volum nach 8 — 10mal so viel beträgt, und schüttelt stark um. Dadurch scheidet sich eine klebrige Masse ab, bestehend aus Traubenzucker, Extractivstoff und etwas Cathartin. Wenn die Flüssigkeit sich vollkommen geklärt hat, gießt man sie ab, entfärbt mit Thierkohle und filtrirt. Das Filtrat lässt man in gelinder Wärme verdunsten, trocknet den Rückstand im Wasserbade aus und zerreibt ihn zu Pulver. Dieses Pulver ist Winckler's Cathartin. Es ist hell goldgelb und löst sich fast in jedem Verhältnisse in Wasser nnd Weingeist, aber nicht in Aether. Die wässerige Lösung ist fast farblos und schmeckt intensiv bitter. Gegen Reagenzpapiere zeigt sie sich indifferent, färbt sich mit Eisenchlorid dunkel braungrün, mit Alkalien und basisch essigsaurem Bleioxyd goldgelb, ohne Niederschläge hervorzubringen. Beim Erhitzen schmilzt das Cathartin zu einer gelblichen, ölähnlichen Flüssigkeit, wird dann unter Entwickelung eigenthümlich riechender Dämpfe braun, entzündet sich und hinterlässt eine voluminöse, schwer, doch ohne Rückstand verbrennliche Kohle.

Winckler macht darauf aufmerksam, dass sich das von Fleury aus den unreifen Kreuzdornbeeren dargestellte Rhamnin (s. d. Art.) im Laufe der Vegetation wahrscheinlich in Traubenzucker und Cathartin scheidet. *Wp.*

Cedrin nennt Lewy [1]) einen krystallisirbaren Stoff, den er aus dem Samen eines südamerikanischen Baumes (*Simaba Cedron*, Planchon) dargestellt hat. Dieser Samen wird von den Eingeborenen gegen Schlangenbiss und Fieber angewendet und soll der Ignatiusbohne ähnlich seyn. Aether nimmt aus demselben ein krystallisirbares, neutrales Fett auf; mit Alkohol kann man darnach das Cedrin ausziehen, welches beim Verdunsten desselben in seideglänzenden Nadeln anschießt. Es schmeckt bitter wie Strychnin. *Wp.*

Cellulose s. Pflanzenfaser.

Cerantsäure [2]) nennt Braconnot eine fette Säure, die er bei Untersuchung eines wachsartigen Fettes fand, welches in einer antiken, wahrscheinlich aus dem 4. Jahrhundert stammenden Lampe enthalten war. Wurde der wachsartige Körper mit Alkohol von 85 Grad längere Zeit gekocht, so blieb Myricin zurück, während sich Cerin löste, welches sich aber beim Erkalten abschied. Im kalten Alkohol blieb die Cerantsäure gelöst und wurde durch Abdampfen daraus erhalten. Diese fette Säure ist weiß, hart und brüchig, schmilzt bei 51°, löst sich in jedem Verhältnisse in Alkohol; die Lösung röthet Lackmus stark; beim Verdampfen desselben an der Luft scheidet sich die Säure in weißen, matten Krystallkörnern ab. Die Säure löst sich selbst in schwachem Ammoniak und in verdünnter Kalilösung; die Verbindungen mit den genannten Basen krystallisiren in kleinen, undeutlichen Krystallen. *Fe.*

*Cerin (s. Bd. II, S. 111). Der mit diesem Namen (von John) bezeichnete Bestandtheil des Bienenwachses ist von Lewy untersucht; er berechnete für seine Zusammensetzung die Formel $C_{68}H_{68}O_4$, und gab an, dass nach seinen Versuchen das Cerin beim Schmelzen mit Kalihydrat, unter Entwickelung von Wasserstoff, in Stearinsäure überginge.

---

[1]) Compt. rend. XXXII, p. 510.
[2]) Annal. de chimie et de phys. [3.] XXI, p. 484.

Digitized by Google

$$\underbrace{C_{68}H_{68}O_4}_{\text{Cerin}} + 2KO + 3HO = \underbrace{2KO . C_{68}H_{68}O_7}_{\text{Stearinsäure}} + 3H$$

Gerhardt nahm an, das Cerin sey ein Aldehyd der Stearinsäure = $C_{38}H_{38}O_2$; beim Schmelzen mit Kali-Kalk bildet es Stearinsäure unter Entwickelung von Wasserstoff; die Stearinsäure ist aber, nach Gerhardt, $C_{38}H_{38}O_4$; daher

$$\underbrace{C_{38}H_{38}O_2}_{\text{Cerin}} + KO + HO = \underbrace{KO . C_{38}H_{37}O_3}_{\text{Stearinsäure}} + 2H$$

Brodie hat nun später gezeigt, dass das sogenannte Cerin als Wachs eine unreine fette Säure, Cerotinsäure, sey, welcher Spuren einer andern fetten Säure, vielleicht Margarinsäure, und wechselnde Mengen des unlöslichen Bestandtheiles des Wachses, des sogenannten Myricins, noch beigemengt sind (s. unter Cerotinsäure).

Das Cerin von Chevreul (s. Bd. II. S. 111), welches er aus Kork durch siedenden Alkohol erhielt, wird durch Auskochen mit Aether erhalten, oder durch Auskochen gefeilten Korks mit Salpetersäure, wodurch, wie es scheint, die das Fett einschliefsenden Zellen zerstört werden. Dieses Cerin ist, nach Döpping, vielleicht $C_{25}H_{20}O_3$, die Resultate der Analyse stimmen durchaus nicht mit der Formel, so wenig wie unter einander. Das Wachs wird aus der siedenden weingeistigen oder ätherischen Lösung krystallisirt erhalten; es backt in siedendem Wasser zusammen und sinkt darin unter. Kalilauge verseift es nicht; beim Erhitzen wird es zersetzt, ohne vorher zu schmelzen. Bei längerem Erhitzen mit sehr concentrirter Salpetersäure wird es nach und nach flüssig und zersetzt sich; es bildet sich eine gelbbraune, wachsartige Masse, die Cerinsäure, von Döpping [1]), eine schwache Säure $HO . C_{42}H_{33}O_{12}$, die bei gelinder Wärme schon erweicht, aber unter 100° erst ganz geschmolzen ist; sie bildet ein unlösliches Bleisalz. *Fe.*

Cerinin [2]) nennt Wackenroder ein wachsartiges Fett, welches er durch Ausziehen einer Braunkohle von Gerstewitz bei Merseburg (etwa 18 Proc. der trockenen Kohle) erhielt. Seine Zusammensetzung soll $C_{20}H_{19}O_2$ seyn, da vier Analysen aber von 76,7 bis 78, 1 Kohlenstoff und von 11,1 bis 12,3 Wasserstoff gegeben haben, so lässt sich natürlich keine Formel feststellen. Das Fett ist bei gewöhnlicher Temperatur knetbar, bei 100° flüssig, löst sich schwer in Weingeist, lässt sich nicht verseifen und giebt bei der trockenen Destillation ein krystallinisches Product. Es sind noch weitere Untersuchungen nöthig, um über die Eigenthümlichkeit des Cerinins zu entscheiden. *Fe.*

Cerinsäure [3]), von Lewy, ist das Product, welches sich beim Verseifen von Wachs mit kochender Kalilauge bildet; also unreine Cerotinsäure, die bei 65° schmolz und sich in heifsem absoluten Weingeist löste. *Fe.*

Cerinsäure, von Döpping, aus Kork-Cerin s. bei Cerin.

*Cerium und Verbindungen. Atomgewicht = 890,8 (Marignac). Mosander hat gezeigt, dass die verdünnte Salpetersäure, womit man das auf die im Artikel Cerium (Bd. II, S. 115) be-

[1]) Döpping. Annal. d. Chem. u. Pharm. XLV, S. 289.
[2]) Archiv der Pharm. LX. S. 23. — Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXII, S. 315.
[3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] XIII, p. 444. — Journ. f. prakt. Chem. XXXVI, S. 70.

Digitized by Google

schriebene Art gewonnene Ceroxyd behandelt, nicht bloss Lanthanoxyd, sondern auch das Oxyd eines andern Metalles aufnimmt, welches er Didymium nennt [4]).

Wahrscheinlich bezieht sich das am angeführten Orte über das Cerium und dessen Verbindungen Gesagte nicht auf vollkommen reine Substanzen. So sind die Ceroxydulsalze, nach Mosander, vollkommen weifs, ohne einen Stich in's Rothe oder Violette, welches vielmehr einem Gehalte an Didym zuzuschreiben ist.

Das Ceroxydul wird aus seinen Salzen durch schwefelsaures Kali vollständig gefällt. Das durch Alkalien daraus abgeschiedene Hydrat färbt sich an der Luft, durch Aufnahme von Sauerstoff, gelb, doch geht es dabei nicht völlig in Ceroxyd über. Ueberhaupt hält es schwer, ein von Oxydul ganz freies Oxyd zu erhalten. Wenn man Chlor in Wasser leitet, worin Ceroxydulhydrat suspendirt ist, so nimmt dasselbe zwar auch eine gelbe Farbe an, indem es sich höher oxydirt, allein das Endproduct enthält immer noch Oxydul, zugleich auch Chlor. Eben so wenig bekommt man reines Oxyd durch Glühen des salpetersauren Ceroxyduls.

Das auf die letzte Art dargestellte Oxyd löst sich in heifser concentrirter Schwefelsäure. Das neutrale Salz ist schön gelb, wird in der Hitze orangefarbig, selbst zinnoberroth, beim Erkalten wieder gelb. Es löst sich in wenig Wasser, scheidet sich aber beim Kochen gröfstentheils als eine zähe Masse wieder ab. Durch Verdünnung mit Wasser wird die rothgelbe Lösung heller, trübt sich aber sogleich und setzt ein schwer lösliches, basisches Salz von schwefelgelber Farbe ab. Das Doppelsalz aus schwefelsaurem Kali und Ceroxyd ist schön gelb, und zwar in Wasser, nicht aber in einer Auflösung von schwefelsaurem Kali löslich.

Von Salzsäure wird das geglühte Ceroxyd wenig angegriffen, aber das aus dem schwefelsauren Salze gefällte Hydrat löst sich darin, unter Entwickelung von Chlor, auf. Indessen bleibt die Lösung selbst nach langem Kochen noch gelblich, zum Zeichen, dass das Oxyd nicht völlig reducirt ist.

Von kohlensauren Alkalien wird das Ceroxydhydrat mit hellgelber Farbe aufgelöst. Oxalsäure reducirt dasselbe in seinen Lösungen unter Entwickelung von Kohlensäure zu Oxydul. *Wp.*

Cerium. Bestimmung und Trennung desselben von anderen Elementen. Die quantitative Bestimmung des Ceriums geschieht auf die Weise, dass man die Auflösungen desselben, gleichviel ob sie Oxydul oder Oxyd enthalten, mit Aetzkali oder Ammoniak niederschlägt. Ersteres ist vorzuziehen, weil mit dem Ammoniak leicht basische Salze entstehen. Der Niederschlag enthält mehr oder weniger von den Oxyden der das Cerium stets begleitenden Metalle, vom Lanthan und Didym. Zur Entfernung derselben behandelt man den Niederschlag mit einer sehr verdünnten Salpetersäure, wodurch sie aufgelöst werden, während das Cerium als Oxyd oder Oxydul zurückbleibt. Letzteres wird nun ausgewaschen und geglüht. Dadurch nimmt es eine gelbe Farbe an und geht in Oxyd über, wenn noch Oxydul vorhanden war. Aus dem Gewichte desselben berechnet man das Cerium. Dabei ist jedoch zu beachten, dass, nach Mosander, die höhere Oxydation nicht vollständig ist. Watts giebt zur Trennung des Ceriums von Lanthan und Didym

[4]) Lond. Edinb. and Dublin. Philosoph. Magaz. 1843, Octbr. p. 241.

Digitized by Google

eine andere Methode an. Man soll nämlich das durch Glühen der salpetersauren Salze erhaltene Oxydgemisch mit einer Salmiaklösung kochen, wodurch Lanthan- und Didym-Oxyd ausgezogen werden [1]). Nach Bonaparte kann man Cerium vom Didym durch Baldriansäure trennen, welche aus einer Lösung der Oxyde in Salpetersäure nur das erstere niederschlägt ohne eine Spur des letztern. Dagegen bleibt in der Auflösung bei dem Didymoxyd noch Ceroxyd zurück. Auch ist nicht angegeben, wie das Lanthan sich gegen Baldriansäure verhalte.

Die Methoden, das Cerium von anderen Elementen zu trennen, sind zum Theil noch mangelhaft und unsicher. Es gehört nicht zu den durch Schwefelwasserstoff aus sauren Auflösungen fällbaren Metallen und kann daher von diesen durch jenes Gas getrennt werden. Vom Zinkoxyde könnte man es durch Ammoniak scheiden, welches, im Uebermaafs angewendet, das Zinkoxyd auflösen, die Ceroxyde hingegen ungelöst zurücklassen würde. Eisenoxyd wird vom Ceroxyde so geschieden, dass man die saure Auflösung beider mit Ammoniak neutralisirt, dann das Eisenoxyd mit bernsteinsaurem Ammoniak und zuletzt das Ceroxyd durch einen Ueberschuss von Ammoniak fällt. Vom Manganoxydul trennt man die Ceroxyde, indem man die Auflösung mit einer hinreichenden Menge Salmiak versetzt, um das Manganoxydul aufgelöst zu erhalten, dann das Ceroxyd durch Ammoniak niederschlägt und rasch unter möglichstem Abschluss der Luft filtrirt. Von der Zirkonerde ist das Ceroxyd schwierig zu scheiden. Es geschieht, nach Berzelius, am besten auf die Art, dass man die kochende Auflösung beider mit schwefelsaurem Kali versetzt, wodurch der gröfste Theil der Zirkonerde als basisches Salz gefällt wird. Den Rest derselben schlägt man durch ein wenig Ammoniak nieder, welches jedoch nicht so viel betragen darf, um die saure Flüssigkeit zu neutralisiren. Aus dem Filtrate wird das Ceroxyd mit Ammoniak gefällt. Von der Yttererde geschieht die Trennung des Ceriums folgendermafsen: man stellt in die Auflösung, sie mag sauer seyn oder nicht, eine Kruste von schwefelsaurem Kali, so dass sie etwas herausragt, um alle Theile der Flüssigkeit damit zu sättigen. Das Ceroxyd bildet mit dem schwefelsauren Kali ein Doppelsalz, welches in einer gesättigten Lösung desselben unlöslich ist, die Yttererde hingegen bildet ein lösliches Doppelsalz. Nach 24 Stunden wird das erstere abfiltrirt, mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali gewaschen, dann in heifsem Wasser gelöst und das Ceroxyd daraus mit Aetzkali gefällt. Die Talkerde wird von den Ceroxyden auf gleiche Art getrennt, wie das Manganoxydul. Die Trennung der Ceroxyde von der Kalk-, Strontian- und Baryt-Erde, sowie von den fixen Alkalien geschieht durch Ammoniak, welches nur die ersteren fällt; jedoch muss man Sorge tragen, dass das Ammoniak keine Kohlensäure aus der Luft anzieht, wodurch ein Theil der alkalischen Erden als kohlensaure Salze mit niedergeschlagen werden würden. Die Scheidung von der Baryterde kann auch durch Schwefelsäure geschehen. *Wp.*

**Cerolein** (Lewy). **Kerelaïn** (Berzelius). Eine weiche Fettsubstanz, die in dem in Alkohol löslichen Theile des Bienenwachses enthalten ist, und nach Buchholz und Brandes etwa $2^1/_2$ Procent, nach Lewy etwa 4 bis 5 Proc. des Wachses beträgt. Um sie darzustellen, soll das Wachs mit Alkohol gekocht werden; beim Erkalten schei-

[1]) Quarterly Journ. of the Chem. Soc. of London. Vol. II, p. 131.

Digitized by Google

det sich das sogenannte Cerin ab, während das Ceroleïn gelöst und erst beim Abdampfen zurück bleibt. Es ist weich, schmilzt bei 28°, ist schon in kaltem Alkohol und Aether sehr löslich; die Lösung röthet Lackmus. Ob diese Substanz eine einfache oder ob sie nicht ein Gemenge ist, darüber fehlen noch genauere Untersuchungen. *Fe.*

*Cerosin. Cerosie. Das von Avequin zuerst beobachtete Pflanzenwachs des Zuckerrohres ist nach Dumas (s. Bd. II, S. 117) auch von Lewy analysirt, der dafür die Formel $C_{48}H_{48}O_2$ giebt; danach wäre es vielleicht cerosinsaures Cerosinyloxyd (Löwig), und seine Formel $C_{48}H_{49}O.C_{48}H_{47}O_3$, seine empirische Formel also $C_{96}H_{96}O_4$. Ob diese Zusammensetzung, oder die früher von Dumas gegebene, die richtige ist, müssen weitere Untersuchungen entscheiden; nach Dumas' Formel, $C_{48}H_{50}O_2$, wäre das Cerosin vielleicht ein Alkohol, Cerosinyloxydhydrat $HO.C_{48}H_{49}O$.

Das Cerosin ist ein Bestandtheil des *cire des Andaquies*, welches Wachs von einer Art Biene des Genus *Melipora* stammt, die ihre Waben von diesem Wachs in Bäumen baut. Das Andaquienwachs wird von freien Indianern, die an den gröfseren Nebenflüssen des Orinoco- und Amazonenstromes wohnen, gesammelt.

Mit 16 Theilen starkem Alkohol ausgekocht, löst sich Cerosin nebst einem leichter schmelzbaren Fett, welches letztere beim Erkalten gelöst bleibt, während das Cerosin beim Erkalten herauskrystallisirt (Lewy). Wird eine gröfsere Menge Cerosin geschmolzen, und nachdem es zum Theil erstarrt ist, die erhärtete Decke durchstofsen und der flüssige Theil ausgegossen, so findet man hernach die erhärtete Masse im Innern voll Krystallnadeln. Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge soll es verseift werden, die Producte sind aber nicht weiter untersucht. Beim Erhitzen mit Kali-Kalk bildet sich Cerosinsäure. — Mit concentrirter Schwefelsäure bildet das Cerosin eine gepaarte Säure, deren Kalksalz leicht löslich ist. *Fe.*

Cerosinsäure. Cerosylsäure. Die durch Schmelzen des Cerosins mit Kali-Kalk entstehende fette Säure ist von Lewy zuerst dargestellt, der dafür die wenig wahrscheinliche Zusammensetzung $C_{48}H_{48}O_3$ giebt; wahrscheinlicher ist die Formel: $HO.C_{48}H_{47}O_3$. Cerosin, gut mit Kali-Kalk gemischt, wird bei 250° zersetzt unter Wasserstoffentwickelung; die zurückbleibende weifse Salzmasse versetzt man mit Salzsäure, verseift die abgeschiedene Säure mit Barytwasser und kocht dann mit Weingeist aus, um alles Cerosin auszuziehen. Die Barytseife wird mit Säure zersetzt, und das Fett in frisch rectificirtem Petroleum gelöst. Daraus krystallisirt und bis 140° erhitzt, ist es nach dem Erkalten eine weifse, krystallinische Masse, die bei 93° schmilzt und sich selbst in siedendem Alkohol und Aether kaum löst. *Fe.*

Cerosinyl, Cerosinyloxyd, nennt Löwig das unbekannte Radical $C_{48}H_{49}$ und dessen Oxyd $C_{48}H_{49}O$, welches, mit Cerosinsäure verbunden, im Cerosin enthalten ist, oder dessen Oxydhydrat das Cerosin ist. *Fe.*

Cerotal wäre der für sich noch nicht bekannte Aldehyd des Cerotylalkohols (Cerotin), dessen Chlorverbindung Brodie dargestellt hat (s. Cerotin). *Fe.*

**Ceroten**[1]). Ein dem ölbildenden Gas homologer Kohlenwasserstoff, von Brodie zuerst dargestellt als Product der trockenen Destillation von chinesischem Wachs. Seine Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel $C_{54}H_{54}$. Das Ceroten bildet sich bei der Destillation des Cerotins.

Bei der Destillation des chinesischen Wachses erhält man ein Destillat, bestehend aus Cerotinsäure, die besonders zuerst übergeht, und Ceroten; das Destillat wird mit Kali verseift, die Seife von dem unverseiften Theile getrennt, und dieser durch wiederholtes Auskochen und Auswaschen mit Wasser gereinigt. Durch Pressen zwischen Papier befreit man dasselbe von anhängenden Oelen, worauf es zuerst aus einem Gemenge von Steinkohlentheernaphta und Aether, zuletzt aus reinem Aether krystallisirt. Das gereinigte Ceroten ist eine sehr krystallinische, dem Paraffin ähnliche, bei 58° schmelzende Substanz.

Lässt man Chlorgas, besonders feuchtes, auf das mittelst eines Wasserbades flüssig erhaltene Ceroten einwirken, so bildet sich Salzsäure; die Einwirkung dauert mehrere Wochen fort; das Ceroten verliert seine wachsartige Beschaffenheit und wird in dem Maafse härter, als es mehr Chlor aufnimmt; es verwandelt sich nach und nach in ein durchsichtiges, gelbes Harz, in welchem wechselnd ein Theil des Wasserstoffs durch eine immer äquivalente Menge Chlor ersetzt ist; das zuerst gebildete Chlorceroten war $C_{54}\left\{\begin{matrix}H_{35}\\Cl_{19}\end{matrix}\right.$, später $C_{54}\left\{\begin{matrix}H_{33}\\Cl_{21}\end{matrix}\right.$ und zuletzt $C_{54}\left\{\begin{matrix}H_{32}\\Cl_{22}\end{matrix}\right.$. Ob der Wasserstoff noch weiter durch Chlor ersetzt werden kann, ist noch nicht untersucht.

Bei der trockenen Destillation wird das Ceroten leicht zersetzt, und, wie es scheint, in isomere Oele verwandelt. Wenn Ceroten in einer rechtwinklig gebogenen, an beiden Enden zugeschmolzenen Röhre von einem Schenkel in den andern destillirt wird, so ist nach zwei Destillationen das Destillat bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Bei wiederholten Destillationen enthält das Rohr keine feste Substanz, sondern nur ein Gemenge von Oelen, welche bei 75° anfangen zu sieden, deren Siedepunkt aber über 260° steigt. *Fe.*

**Cerotin**[2]). Cerotylalkohol. Cerotyloxydhydrat. Ein neutraler, dem Alkohol homologer Körper, welcher von Brodie 1848 entdeckt, und im chinesischen Wachs aufgefunden wurde. Seine Zusammensetzung ist $C_{54}H_{56}O_2$ oder $HO.C_{54}H_{55}O$.

Das chinesische Wachs wird nicht durch Kochen, selbst mit concentrirter Kalilauge, verseift, aber leicht beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat, am besten in einem eisernen Gefäfse. Die erhaltene Kaliseife (cerotinsaures Kali) enthält Cerotin beigemengt. Um das letztere zu trennen, wird die milchige Lösung der Kaliseife mit Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag, welcher neben Barytseife alles Cerotin enthält, getrocknet, gepulvert und dann mit kochendem Alkohol, dem ein wenig Steinkohlennaphta zugesetzt ist, ausgezogen, das Filtrat abdestillirt, und der Rückstand aus absolutem Alkohol und Aether krystallisirt. Das Cerotin ist ein wachsartiger, bei + 79° schmelzbarer Körper. Durch Erhitzen mit Kali-Kalk wird er zersetzt unter Entwickelung von Wasserstoff:

---

[1]) Literatur s. bei Cerotin.

[2]) Annal. der Chemie und Pharm. LXVII, S. 180. — Journ. f. prakt. Chem. LXV, S. 338: XLVI. S. 37. — Pharm. Centralbl. 1848, S. 493. — Philosoph. Magazin [3] XXXIII, p. 217 und 378.

Digitized by Google

$$\underbrace{C_{54}H_{56}O_2}_{\text{Cerotin}} + KO.HO \text{ giebt } KO.\underbrace{C_{54}H_{53}O_3}_{\text{Cerotinsäure}} + 4\,H.$$

Bei vorsichtigem Erhitzen bilden sich keine weiteren Producte. Am besten wird das Gemenge von Kali-Kalk mit Cerotin in eine lange Verbrennungsröhre von Glas gebracht, und diese mittelst zweier Korke in einer weiteren Porcellanröhre befestigt, so dass sie nicht mit den Wänden in Berührung ist; und die Porcellanröhre in einem Verbrennungsofen erhitzt.

Wenn concentrirte Schwefelsäure in der Kälte mit Cerotin in Stücken zusammenkommt, so findet nur auf der Oberfläche eine Einwirkung, beim Erwärmen des Gemenges aber eine vollständige Zerlegung statt, wobei sich die Masse färbt. Wird feinkörniges Cerotin, wie es aus der Lösung in Aether krystallisirt, getrocknet, mit hinlänglich Schwefelsäure zu einem Brei angerührt, und die Masse zwei bis drei Stunden in der Kälte macerirt, dann mit Wasser abgewaschen und filtrirt, bis das Filtrit anfängt trübe zu werden, so ist der Rückstand schwefelsaures Cerotyloxyd: $HO.C_{54}H_{55}O.SO_3$. Die so erhaltene unreine Verbindung wird im Vacuum getrocknet, und darauf aus Aether krystallisirt. Das schwefelsaure Cerotyloxyd ist in Wasser, besonders bei Zusatz von wenig Alkohol, löslich, nach Verdampfen der wässerigen Lösung bei niedriger Temperatur bleibt es als wachsartige Masse zurück.

Trockenes Chlorgas zersetzt das im Wasserbad geschmolzene Cerotin langsam, unter Entwickelung von Salzsäure; nach mehreren Tagen hat sich Chlorcerotinaldehyd, Chlorcerotal, entsprechend dem Chloral des Weinalkohols, gebildet. Es ist eine durchsichtige, blassgelbe gummiharzähnliche Substanz, die beim Reiben sehr elektrisch wird. Die Zusammensetzung stimmte am nächsten mit der Formel $C_{54}\begin{cases}H_{40,75}\\Cl_{13,25}\end{cases}O_2$; die Einwirkung des Chlors ist wohl nicht bis zu Ende gelangt. Jedenfalls sind zwei Aequivalente, ohne durch Chlor ersetzt zu seyn, verdrängt; die Verbindung entspricht also nicht mehr dem Alkohol, sondern dem Aldehyd.

Bei der trockenen Destillation von Cerotin bei sehr hoher Temperatur geht ein Theil desselben unzersetzt über neben zersetztem, letzteres namentlich Kohlenwasserstoff, Ceroten enthaltend. Es zeigen sich bei der Destillation zuweilen kleine Explosionen, von der Bildung von Wasser herrührend. *Fe.*

**Cerotinsäure**[1]. Cerotylsäure. Eine von Brodie in verschiedenen Wachssorten entdeckte fette Säure; ihre Zusammensetzung ist $HO.C_{54}H_{53}O_3$; sie schliefst sich hiernach also ganz der Reihe der gewöhnlichen fetten Säuren an, deren Hydrate $C_nH_nO_4$ sind.

Die unreine Cerotinsäure ist der Bestandtheil des Wachses, welcher in Alkohol löslich ist und bisher Cerin genannt wurde. Sie findet sich in dem gewöhnlichen Bienenwachs[2], namentlich auch im chinesischen Wachs; sie wird durch Schmelzen mit Kalihydrat, oder durch trockene Destillation erhalten.

Zur Darstellung der Cerotinsäure aus gewöhnlichem Wachs wird dieses drei bis vier Mal mit starkem Alkohol ausgekocht, der beim Erkalten

---

[1]) Literatur, s. b. Cerotin.

[2]) In einem Wachs von Ceylon und in einem andern von wilden Bienen von Wiltshire in England konnte keine Cerotinsäure aufgefunden werden, im gewöhnlichen Bienenwachs wurden 22 Proc. Cerotinsäure gefunden, doch ist ihre Menge sehr wechselnd (Brodie).



Digitized by Google

sich sammelnde Niederschlag wiederholt aus Alkohol krystallisirt, wobei der Schmelzpunkt der Masse bald auf 70° steigt. Es ist nun möglich, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und aus Aether eine Substanz zu erhalten, die bei 78° schmilzt, aber auch diese ist noch nicht reine Cerotinsäure; man verfährt daher zweckmafsiger, sobald der Schmelzpunkt der unreinen Säure auf 70° gestiegen ist, diese in siedendem starken Alkohol zu lösen, und mit einer heifsen Lösung von essigsaurem Bleioxyd in Weingeist zu fällen. Es bildet sich sogleich ein voluminöser, auch in siedendem Alkohol unlöslicher Niederschlag, der im Wasserbadtrichter abfiltrirt, dann wiederholt mit Alhohol und zuletzt mit Aether ausgekocht wird, so lange diese Flüssigkeiten noch etwas daraus lösen. Das trockene Bleisalz wird dann mit starker Essigsäure zersetzt; die sich abscheidende fette Säure ist nach dem Waschen und Auskochen mit Wasser fast reine Cerotinsäure. Zur vollständigern Reinigung wird sie mit Kali verseift, die Seife zuerst mit kohlensaurem Natron versetzt, dann mit Chlorbaryum gefällt, das Gemenge von Barytseife und kohlensaurem Baryt getrocknet, mit Aether abgewaschen, darauf mit Säure zersetzt und aus Alkohol krystallisirt.

Die Cerotinsäure lässt sich auch durch Verseifung des chinesischen Wachses erhalten, wenn die durch Schmelzen mit Kalihydrat daraus erhaltene Kaliseife, nach Versetzen mit kohlensaurem Natron, mit Chlorbarium gefällt, und die getrocknete Seife mittelst eines Gemenges von Steinkohlennaphta und Alkohol oder Aether ausgezogen und dann zersetzt wird.

Bei der trockenen Destillation von chinesischem Wachs ist im Destillat Cerotinsäure mit Ceroten enthalten; das Gemenge wird verseift, die, wie wiederholt angegeben, dargestellte Barytseife mit Aether oder Naphta gereinigt, dann die Seife mittelst Säure zersetzt; die sich abscheidende fette Säure kocht man, besonders wenn Steinkohlennaphta angewendet wurde, mit Wasser aus und lässt dann aus Alkohol oder Aether krystallisiren.

Die wachsartige Säure schmilzt bei 79° bis 80°, im reinsten Zustande wahrscheinlich bei 81°.

Die Menge der in einem Wachs enthaltenen Cerotinsäure lässt sich am leichtesten aus der Menge des gebildeten Bleisalzes bestimmen, wenn 1 Gramme Wachs in Naphtaäther gelöst, filtrirt und heifs mit einer weingeistigen siedenden Lösung von essigsaurem Bleioxyd gefällt und der Niederschlag mit Aether ausgekocht und getrocknet wird; 100 Theile dieses Niederschlags entsprechen 79,9 oder 80 Proc. Cerotinsäurehydrat.

Wird Chlorgas über im Wasserbad geschmolzene Cerotinsäure geleitet, so entweicht Salzsäure; nach mehrtägiger Einwirkung hat sich eine durchsichtige, blassgelbe, zähe, fadenziehende Masse gebildet, die Chlorcerotinsäure, deren Zusammensetzung $HO.C_{54}\begin{cases}H_{41}\\Cl_{12}\end{cases}O_3$ ist.

Chlorcerotinsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.C_{54}\begin{cases}H_{41}\\Cl_{12}\end{cases}O_3$.

Dieser Aether bildet sich beim Sättigen einer Lösung der Chlorcerotinsäure in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas; er scheidet sich hierbei aus der Lösung mit den gleichen Eigenschaften ab, wie die Chlorcerotinsäure sie zeigt; er ist unkrystallisirbar.

Chlorcerotinsaures Natron ist in Wasser fast unlöslich und wird schon bei 100° zersetzt.

Digitized by Google

Die Cerotinsäure lässt sich, wenn sie rein ist, fast unverändert überdestilliren. Wird dagegen unreine Cerotinsäure, Cerin, welches bei 70° schmilzt, destillirt, so bildet sich fast nur ein öliges Destillat ,und erst zuletzt geht wenig feste Substanz über. Aus dem öligen Destillat scheidet sich etwa $^1/_{20}$ schweres Oel ab. Das überstehende leichte Oel giebt an Kali wenig Säure ab, in Alkohol löst es sich fast ganz auf, mit Zurücklassung von sehr wenig paraffinähnlicher Substanz. Das ölige Destillat ist ein Gemenge mehrerer Oele mit verschiedenen Siedepunkten; ein Theil siedet unter 230°, ein anderer über 260°, der gröfsere Theil geht aber zwischen 230° und 250° über; dieses Destillat enthält etwa $1^1/_2$ Proc. Sauerstoff, wogegen das unter 230° destillirende Oel mehr, das über 250° destillirende weniger Sauerstoff enthält, so dass das Destillat wohl ein Gemenge verschiedener, flüchtiger Kohlenwasserstoffe mit sauerstoffhaltigen Körpern ist. Die Thatsache, dass unreine Cerotinsäure bei der Destillation sich zersetzt, während reine Säure fast ohne alle Zersetzung flüchtig ist, erklärt den für sich auffallenden Umstand, dass in den Destillationsproducten von Wachs sich keine Cerotinsäure mehr findet.

**Cerotinsaure Salze.** Cerotinsaures Aethyloxyd: $C_4 H_5 O . C_{54} H_{53} O_3$. Das cerotinsaure Aethyloxyd bildet sich beim Einströmen von salzsaurem Gas in eine Lösung der Cerotinsäure in absolutem Alkohol. Es ist eine wachsartige Masse, die bei 59° bis 60° schmilzt.

Cerotinsaures Bleioxyd: $PbO . C_{54} H_{53} O_3$, fällt als ein voluminöser Niederschlag beim Versetzen einer kochenden Lösung von Cerotinsäure mit essigsaurem Bleioxyd.

Cerotinsaures Cerotyloxyd: $C_{54} H_{53} O . C_{54} H_{53} O_3$, ist der Hauptbestandtheil des chinesischen Wachses, welches von einem Insect, dem Coccus ceriferus, stammt. Um dasselbe zu reinigen, wird es aus Naphta und absolutem Alkohol krystallisirt, mit Aether gewaschen, mit Wasser ausgekocht, und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Das Wachs ist brüchig, faserig, krystallinisch, kaum löslich in Alkohol und in Aether, leichter in Steinkohlentheernaphta; es schmilzt bei 82°.

Cerotinsaures Silberoxyd: $AgO . C_{54} H_{53} O_3$. Die siedende, alkoholische Lösung der Cerotinsäure wird mit Ammoniak versetzt und mit einer heifsen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Weingeist gefällt. Das Salz wäscht man mit Wasser und trocknet es im Vacuum.

*Fe.*

**Cerotyl.** Das Radical, dessen Oxydhydrat das Cerotin ist (s. Cerotin).

***Cetin.** Cetinsaures Cetyloxyd oder Ketyloxyd. Cetylsaures Cetyloxyd (s. Bd. II, S. 118). Ist der Zusammensetzung nach der reine Wallrath, wie nach den Untersuchungen von Smith angenommen wird.

Heintz giebt an, dass der Wallrath ein Gemenge sei von verschiedenen Fetten [1]). Durch Umkrystallisiren desselben aus Alkohol wurde ein Fett erhalten, das bei 53°,5 schmolz, während das reine cetylsaure Cetyloxyd (nach Smith) bei 49° bis 50° schmilzt. Bei der Verseifung des Wallraths werden daher neben Aether die fetten Säuren: Stearophansäure, Mar-

[1]) Annalen der Physik und Chemie LXXXVII, S. 21 u. 267.



Digitized by

garinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure, Cocinsäure und Cetinsäure (von Heintz) erhalten. Neben den Aethalfetten enthält der Wallrath noch eine geringe Menge Lipyloxydfette. Aufser Aethal und Glycerin wurde aus dem verseiften Wallrath noch ein in Alkohol schwer lösliches, indifferentes Oel gewonnen, welches bei der Analyse 74,2 Kohlenstoff und 11,6 Wasserstoff gab, wonach sich die Formel $C_{14} H_{13} O_2$ berechnen lässt. Ob aber das Oel, welches nur in sehr geringer Menge erhalten wird, rein ist, darüber lässt sich nichts bestimmen; ebenso wenig ist untersucht, ob es ein Product der Verseifung ist, oder ob es schon im Wallrath präexistirt.

Ob der von Heintz untersuchte Wallrath rein war, ob er keine fremde Beimengungen enthielt, darüber fehlen Angaben. *Fe.*

**Cetinelain** nennt Berzelius das flüssige Oel, welches im Wallrath enthalten ist; es wird dargestellt durch Auflösen des Wallraths in Alkohol; das Cetin krystallisirt alsdann über 18° heraus, während das Oel gelöst bleibt und durch Verdampfen des Alkohols erhalten wird. Das Oel hat den schwachen, aber deutlich zu erkennenden Geruch des Wallraths; bei der trockenen Destillation wird es zersetzt, jedoch ohne Bildung von Brenzoelsäure. Das Oel ist eben so schwierig zu verseifen wie Cetin; dabei bildet sich ein dem Aethal ähnlicher Körper, und eine Oelsäure, die Cetinelainsäure nach Berzelius, deren Baryt- und Bleisalz in Aether unlöslich ist; dadurch, sowie durch das Verhalten bei der trockenen Destillation, wobei sich keine Brenzölsäure bildet, unterscheidet sich die Cetinealinsäure wesentlich von der Oelsäure des Mandelöls. Berzelius hält es für möglich, dass der Wallfischthran nicht Margarinsäure und Oelsäure enthalte, wie Chevreul angiebt, sondern vielleicht Cetylsäure und Cetinelainsäure, was durch Untersuchungen zu ermitteln ist. *Fe.*

**Cetinsäure**, von Berzelius, ist identisch mit Cetylsäure (s. d. Art.), aber nicht mit der Cetinsäure von Heintz (a. a. O.); diese letztere soll $HO . C_{30} H_{29} O_3$ seyn.

Sie wird so erhalten, wenn man den mit weingeistiger Kalilösung verseiften Wallrath mit Säure zersetzt, das entstehende Gemenge von Aethal und der fetten Säure in Alkohol löst, mit Ammoniak versetzt und mit Chlorbarium fällt, und den Niederschlag mit kochendem Alkohol auszieht. Nach dem Abdampfen der Flüssigkeit löst man aus dem Rückstand das Aethal mit Aether auf, wobei ein Barytsalz zurückbleibt. Aus diesem Salz lässt sich durch Zersetzung mit Säure, und fractionirte Fällung ein Barytsalz darstellen, dessen Säure nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 53°,5 schmilzt, in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, und deren Barytsalz $BaO . C_{30} H_{29} O_3$ ist. Da nur eine sehr geringe Menge der Säure und des Barytsalzes erhalten wurde, so steht noch in Frage, ob die Substanz rein war. *Fe.*

**Cetrarin, Cetrarsäure**, s. Flechtenbitter.

***Cetyl** (s. Bd. II, S. 121), Ketyl nach Berzelius (von κῆτος, der Wallfisch) ist das Radical $C_{32} H_{33}$ der Reihe, in welcher das Aethal, Cetyloxydhydrat, den Alkohol repräsentirt. Fridau[1]) hat zuletzt viele Glieder dieser Reihe dargestellt und untersucht. Die Verbindungen der

[1]) Annalen der Chemie und Pharm. Bd. LXXXIII, S. 1.

Digitized by Google

Cetylreihe unterscheiden sich von den homologen Verbindungen der Methyl- und Aethylreihe dadurch, dass viele derselben, welche in den letzten Reihen flüssig und flüchtig sind, hier im festen Zustande auftreten und schön krystallisiren; die Siedepunkte der Cetylverbindungen sind meistens nicht bestimmt; der Theorie nach müssen sie um etwa 300° höher liegen, als die der Methylverbindungen. *Fe.*

**Cetylaldehyd.** Cetylaldid. Das Aldehyd des Cetylalkohols wurde von Fridau 1852 entdeckt[1]). Seine Zusammensetzung ist $HO.C_{32}H_{31}O$. Es bildet sich bei der Einwirkung von Chromsäure auf Cetyloxydhydrat (Aethal). Ein Theil des Fettes wird mit 1 Thl. chromsaurem Kali und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt; beim Erwärmen der Masse bis zum Schmelzen des Aethals findet eine lebhafte Einwirkung statt, die Masse schwärzt sich und schäumt auf; sobald diese heftige Reaction nachgelassen hat, wird die Einwirkung durch Erwärmung vollendet. War die Schwefelsäure zu concentrirt, so geht die Zersetzung zu weit, und man erhält dann eine dunkle Harzmasse, die sich nicht weiter reinigen lässt. War die Reaction nicht zu heftig, so wird das zurückbleibende Fett zuerst mit Wasser ausgekocht, so lange dieses noch etwas aufnimmt, dann zuerst aus schwächerem, und darauf aus stärkerem Alkohol krystallisirt, danach in Aether gelöst, mittelst Alkohol daraus gefällt, und nun aus einem Gemenge von Aether und Alkohol, zuletzt aus kochendem Alkohol allein krystallisirt. Enthält das Fett noch mechanisch beigemengte Unreinigkeiten, so muss es durch Baumwolle filtrirt und mit Wasser ausgekocht werden. Diese Verbindung ist schwierig zu reinigen, und ein Theil des Aldehyds bleibt beim Auflösen des Rohproducts bei den Chromverbindungen zurück.

Der Cetylaldehyd krystallisirt in grofsen, glänzenden Blättchen, schmilzt bei 52°, und erstarrt bei 50° krystallinisch; bei 160° bräunt es sich, und scheint schwer flüchtig zu seyn.

Verbindungen des Aldehyds mit Ammoniak oder Anilin konnten bis jetzt noch nicht dargestellt werden. Das Aldehyd besitzt dieselbe empirische Zusammensetzung wie der reine Wallrath (nach Smith), wie auch essigsaures Aethyloxyd und Aldehyd dieselbe procentische Zusammensetzung haben. *Fe.*

**Cetylamin.** Der Wasserstoff des Ammoniaks kann, sowie durch die Homologe: Methyl, Aethyl u. s. w. auch durch Cetyl ersetzt werden. Eine solche Aminbase ist das Tricetylamin, welches von Fridau entdeckt wurde[2]). Seine Zusammensetzung ist

$$C_{96}H_{99}N \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_{32}H_{33}\\C_{32}H_{33}\\C_{32}H_{33}\end{matrix}\right\}N.$$

Diese Verbindung entsteht, wie die homologen Basen, durch Einwirkung von Ammoniak auf Jodcetyl, aber nicht, wenn das Jodcetyl in Lösung angewandt, noch wenn eine Lösung von Ammoniak genommen wird, sondern nur bei Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf erwärmtes Cetyljodür. Das Ammoniakgas wird in Jodcetyl geleitet, welches auf etwa 150° erwärmt ist; alsbald fängt die Bildung und Ab-

[1]) Annalen der Chemie und Pharm. Bd. LXXXIII, S. 23.
[2]) Annalen der Chemie und Pharm. Bd. LXXXIII, S. 25.

Digitized by Google

scheidung von Jodwasserstoffcetylamin an, das sich zuletzt, wenn die Masse auf 180° erhitzt wird, leicht absetzt. Die vollständige Zersetzung des Cetyljodürs erfordert eine verhältnissmäfsig lange Zeit. Durch Umschmelzen in Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol wird das Tricetylamin rein erhalten. Es krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in weifsen Nadeln, die in gröfseren Mengen eine schwach gelbliche Färbung zeigen. Das Tricetylamin schmilzt bei 39° und erstarrt bei 33° langsam, indem einzelne sich berührende Krystallrosen entstehen, welche sich allmalig vergröfsern, so dass dann die sich stark zusammenziehende Masse nicht mehr alle Zwischenräume ausfüllt.

Das Tricetylamin ist eine schwache Base, es bildet mit den Säuren Salze, welche in Wasser unlöslich sind, und auch in Aether oder Alkohol sich hauptsächlich erst beim Erwärmen lösen.

Chlorwasserstoffsaures Tricetylamin krystallisirt aus heifsem Alkohol in glänzenden Nadeln. Das Salz ist schwerer schmelzbar, als die Base für sich, löst sich jedoch leichter als diese. Es wird in weingeistiger Lösung durch Kali zerlegt, wobei sich die Base als eine obenauf schwimmende, ölige Schicht abscheidet. Wegen der Schwerlöslichkeit der Base ist eine vollständige Zersetzung des Salzes nur schwierig. In Weingeist gelöst, wird das chlorwasserstoffsaure Tricetylamin durch weingeistige Platinchloridlösung gefällt; es scheidet sich das chlorwasserstoffsaure Tricetylaminplatinchlorid als ein isabellgelber, fast pulveriger Niederschlag ab; seine Zusammensetzung ist:

$$\left.\begin{matrix} C_{32}H_{33} \\ C_{32}H_{33} \\ C_{32}H_{33} \end{matrix}\right\} N, HCl + PtCl_2.$$

Das Salz ist in Wasser ganz unlöslich, und auch in Weingeist kaum löslich; der Niederschlag kann daher durch Auswaschen mit Weingeist und Wasser und Trocknen über Schwefelsäure leicht rein erhalten werden.

*Fe.*

Cetylbromür. Diese Verbindung wurde von Fridau[1]) entdeckt. Sie ist $C_{32}H_{33}Br$. Um sie darzustellen, wird dem im Wasserbad geschmolzenen Aethal zuerst allmälig Phosphor und dann Brom zugesetzt, bis sich Bromdämpfe entwickeln und Bromphosphorverbindungen sich abscheiden. Nachdem diese letzteren sich aus der geschmolzenen Masse abgesetzt haben, wird sie mit Wasser ausgekocht, wobei die Substanz leicht eine teigartige Consistenz annimmt. Wenn sie beim Auswaschen mit Wasser nicht mehr sauer reagirt, so wird das Cetylbromür aus kochendem Alkohol krystallisirt und dann im Wasserbade getrocknet.

Das Bromcetyl ist ein fester, weifser Körper; er ist unlöslich in Wasser, löst sich leichter in kochendem als in kaltem Alkohol, und leicht in Aether. Es schmilzt bei 15°, ist nicht ohne Zersetzung flüchtig und bräunt sich bei höherer Temperatur unter Entwickelung von Bromwasserstoff.

*Fe.*

*Cetylchlorür (s. Bd. II, S. 121) ist auch von Fridau dargestellt. Es ist leichter als Wasser, schmilzt in kochendem Wasser, löst sich aber nicht darin; in Alkohol oder Aether ist es löslich. Beim Destilliren scheint ein kleiner Theil zersetzt zu werden, wobei sich etwas Salzsäure bildet.

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharm. Bd. LXXXIII, S. 15.

Digitized by Google

Durch wässerige Säuren, selbst durch sehr concentrirte Salpetersäure wird das Cetylchlorür nicht zersetzt, ebenso wenig durch kaustische Alkalien. *Fe.*

Cetyljodür. Von Friḋau[1]) 1852 zuerst dargestellt. Seine Zusammensetzung ist $C_{32} H_{33} I$.

Wirken Jod und Phosphor auf eine ätherische Lösung von Aethal, so ist die Einwirkung selbst in der Wärme sehr langsam. Werden die drei genannten Stoffe mit einander destillirt, so findet eine sehr lebhafte Einwirkung statt, aber das Jodür zerlegt sich sogleich wieder.

Um Jodcetyl zu erhalten, muss daher das Aethal in einem Oelbade auf 110° bis 120° erwärmt, dann zuerst allmälig Phosphor zugesetzt, und darauf erst das Jod in sehr kleinen Portionen eingetragen werden. Es bildet sich bei dieser Reaction Jodwasserstoff und phosphorige Säure, aber es entweichen auch Dämpfe von Jod und von Phosphor, und aufserdem bilden sich zum Theil dunkle, zum Theil rothe Körper, zum Theil Verbindungen von Jod und Phosphor; beim Erkalten scheiden sich diese zuweilen in prachtvollen, rothen, goldglänzenden Krystallen aus. Bei der Darstellung muss besonders ein Ueberschuss von Jod vermieden werden, da dieser Körper sich im Aethal und im Cetyljodür löst und dessen Reinigung erschwert, denn es lässt sich nur schwierig von Quecksilber fortnehmen; ein Ueberschuss von Phosphor lässt sich eher durch Zusatz von etwas Jod entfernen.

Das gebildete Cetyljodür lässt sich nur umständlich und bei sorgfältigem Verfahren von den beigemengten Jodphosphorverbindungen reinigen. Zuerst lässt man das Jodcetyl erkalten, aber nur so weit, dass es noch flüssig bleibt; nachdem sich die Jodphosphorverbindungen möglichst vollständig abgesetzt haben, gieſst man dann das Jodcetyl ab, wäscht es abwechselnd mit warmem und kaltem Wasser, ohne aber auch nur die geringste Menge von reinem oder kohlensaurem Alkali zuzusetzen, weil dadurch das Jodür zu einem feinen Brei zertheilt wird, der sich nicht mehr vom Wasser trennt. Das mit Wasser gewaschene Jodür wird, wenn es nicht mehr sauer reagirt, aus Alkohol krystallisirt, die Krystalle mit Wasser und Weingeist abgewaschen und endlich im Wasserbade getrocknet.

Das Cetyljodür ist ein fester, weiſser Körper; es schmilzt bei 22°, löst sich nicht in Wasser, aber sehr leicht in Aether, weniger in kaltem, mehr in siedendem Alkohol. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit Fettflamme unter Ausscheidung von Jod. Beim Destilliren erleidet es Zersetzung; bei etwa 250° findet eine rasche Zersetzung statt, wobei sich reichlich Jod ausscheidet; neben Jod und Jodwasserstoff destillirt noch eine ölartige Flüssigkeit, welche, nachdem sie durch wiederholte Rectification für sich oder über Quecksilber gereinigt ist, eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit darstellt, bestehend aus einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen.

Durch Einwirkung von Ammoniak oder Anilin wird das Cetyljodür analog den homologen Jodüren zerlegt unter Bildung basischer Körper.

Quecksilber für sich mit Cetyljodür erhitzt, befördert die Zersetzung desselben nicht merklich. Wird Quecksilberoxyd mit Cetyljodür getränkt, so erfolgt bei ungefähr 200° eine sehr heftige Reaction, bei der sich dichte

[1]) Annalen der Chemie und Pharm. Bd. LXXXIII, S. 9.

Digitized by

Dämpfe von öligen Substanzen, von Quecksilber und Jodquecksilber entwickeln. Die ölige Substanz soll Ceten und Cetyloxydhydrat enthalten, indem das Cetyl ($C_{32}H_{33}$) des Jodürs den Sauerstoff des Quecksilbers für Jod austauscht, und sich dann spaltet in Cetyloxydhydrat und Ceten. Trocknes Silberoxyd wirkt nicht merkbar auf das Cetyljodür ein; wird aber frisch gefalltes, noch feuchtes Silberoxyd, mit dem Jodür gemengt, bei einer Temperatur von 100 bis 150° erhalten, so zerlegt es sich in Cetyloxydhydrat (Aethal) und Jodsilber. — Bleioxyd wirkt nur sehr langsam und unvollständig auf Jodcetyl ein. *Fe.*

Cetylophenylamin. Neben dem Cetyl kann auch Phenyl an die Stelle des Wasserstoffs im Ammoniak treten, so dafs dann künstliche Aminbasen entstehen, welche neben 1 oder 2 Aeq. Cetyl ein Aeq. Phenyl enthalten; diese Basen entstehen durch Einwirkung von Anilin auf Jodcetyl; ist dabei das Anilin in Ueberschuss vorhanden, so bildet sich das Cetylophenylamin, welches 1 Aeq. Cetyl und 1 Aeq. Phenyl enthält; ist das Jodcetyl im Ueberschuss, so bildet sich neben dieser Base noch Bicetylophenylamin, welches auf 1 Aeq. Phenyl 2 Aeq. Cetyl enthält; beide Verbindungen wurden 1852 von Fridau[1]) entdeckt.

1) Cetylophenylamin; seine Zusammensetzung ist $C_{44}H_{39}N$, oder $\left.\begin{matrix}C_{32}H_{33}\\C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, also Ammoniak, welches 1 Aeq. Cetyl, 1 Aeq. Phenyl und 1 Aeq. Wasserstoff enthält. Zu seiner Darstellung wird Jodcetyl mit etwas mehr als 1 Aeq. Anilin zusammengebracht; die Einwirkung geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, leichter und vollständiger jedoch im Wasserbad; es scheiden sich bald Krystalle von jodwasserstoffsaurem Cetylophenylamin ab, nach einigen Tagen vermehren sich dieselben nicht weiter; alsdann ist die Zersetzung vollendet. Die Masse wird mit Aether und darauf mit Wasser ausgewaschen, um das Anilinsalz fortzuschaffen, worauf die Base mit Salzsäure in Alkohol gelöst, dann durch Kali abgeschieden, und endlich wiederholt aus Alkohol krystallisirt wird.

Das Cetylophenylamin krystallisirt in Alkohol in schönen, silberglänzenden Schuppen; es schmilzt bei 42°, erstarrt aber erst wieder bei 28° (?), zu einer festen gelblichweifsen, krystallinischen Masse. Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; die Lösung reagirt nicht auf Pflanzenfarben, und fällt nicht die Metallsalze.

Das Cetylophenylamin bildet mit den Säuren Salze, die sich nicht in Wasser, aber in Alkohol lösen.

Das chlorwasserstoffsaure Cetylophenylamin krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in weifsen, glänzenden Nadeln, seine alkoholische Lösung wird nicht durch Platinchlorid gefällt; bei Zusatz von Wasser scheidet sich das Doppelsalz in röthlichgelben Flocken aus. Das salzsaure Cetylophenylamin-Platinchlorid ist: $\left.\begin{matrix}C_{32}H_{33}\\C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N, HCl + PtCl_2$.

Das oxalsaure Cetylophenylamin bildet weifse, in einander gefilzte Nadeln. — Das salpetersaure Salz bildet auch weifse Nadeln, in Lösung zersetzt es sich beim Erwärmen und Verdunsten leicht, indem

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 29.

Digitized by Google

es sich schwärzt. Das schwefelsaure Salz ist löslicher als die übrigen Salze, wird jedoch durch Wasser auch vollständig gefällt.

2) Bicetylophenylamin. Seine Zusammensetzung ist $C_{76}H_{71}N$, oder $\left.\begin{matrix}C_{32}H_{33}\\C_{32}H_{33}\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N$, das ist Ammoniak, dessen 3 Aeq. Wasserstoffäquivalente durch 2 Aeq. Cetyl und 1 Aeq. Phenyl ersetzt sind.

Zur Darstellung dieser Base wird 1 Aeq. Cetyljodür mit 1 Aeq. Cetylophenylamin bei 110° erwärmt. Es findet hier leicht die Umsetzung statt, indem sich jodwasserstoffsaures Bicetylophenylamin bildet; dabei tritt aber leicht auch eine weiter gehende Zersetzung ein, in Folge deren die Masse sich etwas dunkel färbt, was die Reinigung der Base erschwert. Das jodwasserstoffsaure Salz wird zuerst in heifsem Alkohol krystallisirt, dann mit kochender weingeistiger Kalilösung die Base abgeschieden. Diese Base ist noch nicht rein dargestellt; sie schmilzt leichter und erstarrt langsamer, als das Cetylophenylamin, mit dem sie sonst viele Aehnlichkeiten hat; sie löst sich schwierig selbst in kochendem Weingeist, und krystallisirt aus dieser Lösung in Rosetten.

Das chlorwasserstoffsaure Bicetylophenylamin ist körnig; es löst sich in Alkohol, beim Kochen dieser Lösung zersetzt es sich theilweise unter Abscheidung einer dunkeln, schmierigen Substanz. Die Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes giebt mit Platinchlorid einen weifslichen Niederschlag, der, aus Aether umkrystallisirt, ein fast weifses Salz mit nur schwach röthlicher Färbung bildet, seine Zusammensetzung ist: $\left.\begin{matrix}C_{32}H_{33}\\C_{32}H_{33}\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N,HCl + PtCl_2$. Das Salz löst sich auch in Weingeist; diese Lösung zersetzt sich beim Erwärmen unter Schwärzung und Verharzung.

Das jodwasserstoffsaure Bicetylophenylamin krystallisirt in rosettenförmigen, krystallinischen Massen. *Fe.*

Cetyloxyd. Das Oxyd der Cetylradicals wurde von Fridau 1852 zuerst dargestellt; es ist $C_{32}H_{33}O$, oder nach der Annahme von Gerhard und Williamson $C_{64}H_{66}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{32}H_{33}\\C_{32}H_{33}\end{matrix}\right\}O_2$, das ist Cetyloxydhydrat, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch $C_{32}H_{33}$ vertreten ist.

Zur Darstellung des Cetyloxyds wird das Hydrat desselben, das Aethal, zuerst mit Natrium zersetzt, wobei sich Cetyloxydnatron oder Aethalnatrium (s. d. A. bei Cetyloxydhydrat) bildet; das Cetyloxydhydrat wird dann mit Jodcetyl versetzt, und das Gemenge auf 110° erwärmt; hierbei scheidet sich, wenn genug Jodcetyl vorhanden ist, alles Natron als Jodnatrium aus, während sich gleichzeitig Cetyloxyd bildet. Das Produkt wird in Aether aufgelöst, dann mit Wasser ausgekocht, und aus Alkohol oder Aether krystallisirt. Das Cetyloxyd krystallisirt in glänzenden, weifsen Blättchen; es schmilzt bei 55°, und erstarrt bei nahe 54° zu einer grofsstrahligen Masse. Bei 180° fängt es an sich zu zersetzen, es färbt sich braun, unter Entwickelung eines fettigen Geruchs und Bildung einer kleinen Menge eines bräunlichen Destillats. Bei etwa 300° (der Siedepunk tist nicht genauer bestimmt, er soll niedriger als der des Aethals seyn) destillirt das Cetyloxyd gröfstentheils unverändert über.

Durch kochende Salpetersäure oder Salzsäure wird das Cetyloxyd nicht zersetzt, durch Schwefelsäure dagegen zerstört. *Fe.*



Digitized by Google

*Cetyloxydhydrat. Aethal. (s. Bd. II, S. 122.) Das Aethal, $HO.C_{32}H_{33}O$, ist zuletzt von Heintz dargestellt worden; er verseift 1 Theil Wallrath durch Kochen mit alkoholischer Lösung von ($^1/_6$ Thl.) trockenem Kalikydrat. Der Alkohol wird von der Seifenlösung abdestillirt, diese mit wässeriger Säure zersetzt, wobei sich fette Säuren mit Aethal gemengt abscheiden. Dies Gemenge wird in Alkohol gelöst, mit Ammoniak gesättigt, durch Chlorbarium gefällt, und der Niederschlag mit kochendem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung abgedampft und in Aether gelöst, wobei ein Barytsalz zurückbleibt, die ätherische Lösung wiederum abgedampft, und der Rückstand wiederholt aus Alkohol krystallisirt; die heifse alkoholische Lösung setzt beim langsamen Erkalten zuerst oft krystallinische Schuppen von unzersetztem Wallrath ab; und aus der von diesen Krystallen abgegossenen Flüssigkeit erhält man dann erst nach längerer Zeit das Aethal in Krystallen. Das Cetyloxydhydrat schmilzt bei 49° bis 49,5°.

Verwandlungen des Cetyloxydhydrats. 1) Durch Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure verbindet sich mit Cetyloxydhydrat zu Cetylätherschwefelsäure oder schwefelsaurem Cetyloxyd-Schwefelsäure, entsprechend der aus dem Weinalkohol entstehenden Aetherschwefelsäure.

2) Durch Phosphorsäure. Aethal mit wasserfreier oder mit glasiger Phosphorsäure destillirt, giebt einen Kohlenwasserstoff, das Ceten, Cetylen oder Aethalol und Wasser (s. Ceten Bd. II, S. 117):

$$\underbrace{HO.C_{32}H_{33}O}_{\text{Aethal.}} = \underbrace{C_{32}H_{32}}_{\text{Ceten.}} + 2HO.$$

3) Durch Salpetersaure. Hierbei bilden sich wahrscheinlich dieselben Producte wie bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Wallrath, nämlich Adipinsäure und später Bernsteinsäure.

4) Durch Brom, Chlor und Jod. Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Aethal, oder beim Erhitzen desselben mit Jod und Phosphor oder Brom und Phosphor, bilden sich die Haloidverbindungen des Cetyls mit Brom, Chlor und Jod.

5) Durch Chromsäure. Beim Erhitzen von Aethal mit nicht zu concentrirter Lösung von Chromsäure bildet sich ein Gemenge verschiedener Oxydationsproducte, darunter auch Cetylaldehyd.

6) Durch Kalium oder Natrium. Wird Aethal mit Natrium auf 100 bis 110° erhitzt, so findet eine ziemlich lebhafte Entwickelung von Wasserstoff statt; bei Anwendung von hinreichend Natrium bildet sich ein gelblich-grauer Körper, der gegen 110° schmilzt, durch kochendes Wasser nicht verändert wird, welchen aber Salzsäure unter Abscheidung von Aethal zerlegt. Die Zusammensetzung dieser von Fridau entdeckten Verbindung ist nicht untersucht; im reinen Zustande ist sie der Zerlegung nach $C_{32}H_{33}O.NaO$, oder nach Gerhardt's Bezeichnung $+ \left.\begin{matrix}C_{32}H_{33}\\Na\end{matrix}\right\}O_2$

Durch Jodcetyl wird diese Verbindung zersetzt unter Bildung von Jodnatrium und Cetyloxyd. Von jodwasserstoffsaurem Anilin wird es auch zerlegt; es bildet sich neben Jodnatrium ein Körper, der bei einer höheren Temperatur schmilzt, und in Alkohol löslicher ist als der Aethal; dieser Körper ist nicht näher untersucht (Fridau.)

7) Durch kaustisches Alkali. Beim Schmelzen von Aethal mit kaustischem Kali bildet sich, nach Dumas und Stass, Aethalsäure,

Digitized by Google

(s. Bd. II, S. 123.) nach Heintz ein Gemenge verschiedener fetter Säuren, darunter wahrscheinlich Palmitinsäure (s. Cetinsäure). *Fe.*

*Cetyloxyd-Kali oder -Natron, s. Cetyloxydhydrat. Umwandlung durch Kalium und Natrium.

Cetyloxydschwefelsäure. Die mit Cetyloxyd gepaarte Schwefelsäure ist nur in ihrem Kalisalz bekannt (s. Bd. II, S. 123).

*Cetylsäure. Aethalsäure. Cetinsäure (von Berzelius, nicht von Heintz) (s. Bd. II, S. 123)

Nach der Angabe von Dumas und Stass verwandelt sich das Aethal ($HO.C_{32}H_{33}O$) bei der Oxydation mit schmelzendem Kalk-Kalihydrat unter Abscheidung von Wasserstoff einfach in Aethalsäure, $HO.C_{32}H_{33}O_3$, und diese Angabe stimmt vollständig mit dem ganzen Verhalten des Aethals, wonach es sich als der Alkohol der Cetylreihe verhält, überein. Nach Heintz bildet sich dagegen beim Schmelzen von Aethal mit Kali-Kalk ein Gemenge verschiedener fetten Säuren, darunter eine, deren Schmelzpunkt bei 61° liegt. Ob diese Säure Palmitinsäure oder Margarinsäure sey, ist nicht weiter untersucht.

Nach früheren Untersuchungen (von Smith; s. Bd. II, S. 119) bildet sich beim Verseifen von reinem Wallrath unter Aufnahme von Wasser, Cetyloxydhydrat (Aethal) und Cetylsäure; nach den Angaben von Heintz[1]) entsteht neben Aethal ein Gemenge von fetten Säuren, nämlich Stearophansäure, Margarinsäure, Palmitinsäure, Myristicinsäure, Cocinsäure, und eine andere fette Säure, die Heintz Cetinsäure nennt, welche aber verschieden ist von der Cetinsäure von Berzelius. Diese Angaben bedürfen einer weiteren Bestätigung. *Fe.*

Cetylsulfhydrat, Cetylsulfhydrür, Cetylmercaptan. Das Mercaptan der Cetylreihe wurde auch von Fridau 1852 entdeckt, es ist $HS.C_{32}H_{33}S$.

Eine weingeistige Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, durch Sättigen von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff erhalten, wird mit Cetylchlorür gekocht; dabei entsteht ein Gemenge von Cetylsulfhydrür mit Cetylsulfür. Um beide zu trennen, wird die Masse zuerst mit Wasser abgewaschen und darin umgeschmolzen, dann in Alkohol gelöst, darauf mit Bleizuckerlösung und mit Wasser gemengt; der Niederschlag wird nochmals mit Wasser abgewaschen, und dann in Aether gelöst; das Cetylsulfür bleibt ungelöst zurück, während das Sulfhydrat sich löst und durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann.

Das Cetylsulfhydrat bildet leichte, glänzende, krystallinische Blättchen; es löst sich nicht in Wasser, damit gekocht, zeigt es einen eigenthümlichen, jedoch nur schwachen Geruch. Es löst sich in Alkohol und Aether.

Die kalte alkoholische Lösung des Cetylsulfhydrats wird nicht durch Blei-, Platin- oder Goldsalze gefällt; nach Zusatz von Silbersalz oder Quecksilberchlorid in weingeistiger Lösung bilden sich weifse Niederschläge; Einwirkung von Quecksilber auf das Sulfhydrat ist selbst bei höherer Temperatur nicht bemerkbar.

Bei der Behandlung von Cetylchlorür mit Doppelt-Schwefelkalium,

[1]) Annal. d. Physik u. Chem. Bd. LXXXVII, S. 21u. 267.

Digitized by Google

statt mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, bildet sich eine der beschriebenen vollkommen gleiche Verbindung, es kann daher zweifelhaft seyn, ob die beschriebene Verbindung wirklich das Sulfhydrat, $C_{32}H_{44}S_2$, oder ob sie das Cetylbisulfuret, $C_{32}H_{33}S_2$, ist; die Analyse kann darüber nicht mit Sicherheit entscheiden. Die von Fridau erhaltenen Resultate stimmen sogar besser mit der Formel des Bisulfurets; da bei Behandlung mit Mehrfach-Schwefelkalium wie bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium derselbe Körper entsteht, und die Art der Darstellung daher kein ausreichender Grund für die Annahme ist, dass die Verbindung das Sulfhydrat des Cetyls, und nicht das Bisulfuret sey, so ist die Zusammensetzung dieses Sülfürs noch nicht mit Sicherheit anzugeben.

*Fe.*

Cetylsulfokohlensäure und cetylsulfokohlensaure Salze. Die freie Säure (entsprechend der Aethersulfokohlensäure oder Xanthogensäure Zeise's), welche eine Doppelverbindung seyn müsste von Cetyloxydhydrat mit Kohlensulfid, $C_{32}H_{33}O.CS_2 + HO\,CS_2$, ist nicht bekannt. Nur das cetylsulfokohlensaure Kali ist bis jetzt untersucht; es wurde von de la Provostaye und Desains 1842 entdeckt; seine Zusammensetzung ist $C_{32}H_{33}O.CS_2 + KO.CS_2$; nach Berzelius ist es eine Doppelverbindung von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Cetyloxyd ($KO.CO_2 + C_{32}H_{33}O.CO_2$) mit 2 Aeq. der entsprechenden Schwefelverbindung 2 ($KS.CS_2 + C_{32}H_{33}S.CS_2$).

Zur Darstellung dieses Salzes wird Aethal bis zur Sättigung in Schwefelkohlenstoff gelöst, und die klare Lösung in einer verschliefsbaren Flasche mit feinem Pulver von trockenem Kalihydrat vermischt. Es fängt sogleich eine Einwirkung an, und nach einigen Stunden ist das Ganze zu einer aufgequollenen, gelblichen, weichen Masse erstarrt. Diese wird mit dem vierfachen Volum absoluten Alkohol übergossen, und damit, aber nicht bis zum Sieden, erwärmt; aus der sich bildenden Lösung scheidet sich in der Wärme ein wenig von einer rothbraunen Flüssigkeit ab; die klar drüber stehende gelbe Lösung wird noch warm abgegossen, worauf beim Erkalten das cetylsulfokohlensaure Kali krystallisirt; es wird zuerst mit kaltem Alkohol von 0,837 specif. Gewicht abgewaschen, dann in möglichst wenig heifsen, absoluten Alkohol gelöst und durch Erkalten daraus krystallisirt. Die Krystalle können nochmals mit kaltem Alkohol (von 0,837), und zuletzt mit kaltem Aether abgewaschen, und dann über Schwefelsäure getrocknet werden.

Das lufttrockene Salz ist ein sehr feines, lockeres, weifses, krystallinisches Pulver; es zieht an der Luft etwas Feuchtigkeit an, wird aber von Wasser nicht befeuchtet, wie eine fette Substanz, allmälig aber nimmt es davon auf und zersetzt sich damit. Es löst sich in absolutem Alkohol wie in Aether nur in der Wärme, nicht in der Kälte, die alkoholische Lösung ist immer gelblich. Beim Erhitzen wird das Salz zersetzt unter Entwickelung eines starken Knoblauchgeruchs, und Bildung der Dämpfe von Kohlensulfid und Aethal; während eine schwarze Masse, die Schwefelkalium, Kali und Aethal enthält, zurückbleibt. An der Luft erhitzt, entzünden sich die entweichenden Dämpfe leicht.

Wird das cetylsulfokohlensaure Kali mit Salzsäure versetzt, so bildet sich Chlorkalium, Aethal und Kohlensulfid; anfangs entsteht dabei eine röthliche, elastische Masse, aus der an der Luft Kohlensulfid abdunstet, während weifses Aethal zurückbleibt.

Ob aus der Lösung des Salzes in absolutem Alkohol bei Zusatz von

Digitized by Google

geschmolzener Phosphorsäure, oder durch Hineinleiten von trockenem Salzsäuregas sich das Cetylsulfokohlensäurehydrat abscheiden lässt, ist noch nicht versucht. — Wird eine weingeistige Lösung von Jod zu cetylsulfokohlensaurem Kali gesetzt, so verschwindet die Farbe des Jods, es entwickelt sich kein Gas, und wahrscheinlich entsteht hier ein ähnlicher Körper, wie aus äthersulfokohlensaurem Kali (s. d. Supplement S. 60), der dann $C_2S_4O.C_{32}H_{33}O$ seyn müsste (Desains[1]); eine weitere Untersuchung ist nicht darüber angestellt worden.

Eine weingeistige Lösung von cetylsulfokohlensaurem Kali giebt mit Chlorzink einen gelatinösen, mit essigsaurem Bleioxyd einen voluminösen, weifsen Niederschlag; letzterer fängt schon nach einigen Stunden an sich zu schwärzen. Quecksilberchlorid bringt eine weifse Fällung hervor, die beim Waschen gelb wird; salpetersaures Silberoxyd giebt einen canariengelben Niederschlag, der selbst im Dunkeln in einigen Minuten braun, und dann gleich schwarz wird. Eine Lösung von Aethal in Kohlensulfid giebt mit wasserfreiem Baryt und wasserfreiem Alkohol gemischt, eine gelatinöse Verbindung. *Fe.*

**Cetylsulfuret.** Das einfache Schwefelcetyl wurde von Fridau 1852 entdeckt. Seine Zusammensetzung ist $C_{32}H_{33}S$[2]).

Eine weingeistige Lösung von Kalihydrat wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt, dann noch eben so viel Kali zugesetzt, als die Lösung schon enthält, um Einfach-Schwefelkalium zu bilden; worauf diese Lösung mit Cetylchlorür gemischt und damit gekocht wird; es bildet sich Chlorkalium und Cetylsulfuret. Bei Anwendung von 8 bis 10 Gramm Chlorür erfordert die Zersetzung etwa 4 Stunden. Beim Erkalten erstarrt die obenaufschwimmende ölige Schicht, und es scheidet sich noch etwas Sulfuret aus der Lösung in Flocken aus; die Verbindung wird mit Wasser abgewaschen, dann in kochendem Wasser umgeschmolzen, und wenn sie klar schmilzt, aus Alkohol krystallisirt, bis sie einen constanten Schmelzpunkt zeigt und ohne Rückstand verbrennt.

Das Cetylsulfuret krystallisirt in leichten, silberglänzenden Blättchen, es löst sich nicht in Wasser, kaum in kaltem, mehr in kochendem Alkohol, leicht in Aether. Es schmilzt bei 57,5, und erstarrt bei 54° zu einer blättrig-strahligen Masse. Die alkoholische Lösung des Sulfurets giebt mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd einen weifsen Niederschlag. Kochende Salpetersäure zersetzt das Cetylsulfuret nur sehr langsam. *Fe.*

**Chamillenöl s. Kamillenöl.**

**Chaschisch,** Haschisch, Hadschy, ist der Name einer im Oriente gebräuchlichen Substanz von betäubender Wirkung, welche von dem indianischen Hanf, Cannabis Indica, einer Varietät unseres gewöhnlichen Hanfs herrührt. Sie wird in verschiedenen Formen angewendet. Man sammelt die Spitzen der Pflanze, wenn sie Früchte angesetzt hat, trocknet und zerreibt sie gröblich. In diesem Zustande wird das Chaschisch für sich oder mit Taback gemischt geraucht. Oder man formt mit Traganth Pastillen daraus, welche gleichfalls auf die Pfeife gelegt werden. Auch bereitet man einen Auszug aus der Pflanze durch

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XX, p. 507.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXXIII, S. 16

Digitized by Google

Kochen derselben mit Fett und etwas Wasser, welchen allerhand Backwerk zugesetzt wird. Endlich macht man aus dem Chaschich mit Datteln, Feigen und Honig eine Latwerge, zu welcher öfters noch Gewürze hinzugefügt werden und lässt dasselbe mit zuckerhaltigen Substanzen gähren, wodurch berauschende Getränke entstehen.

Das Wirksame des Chaschisch scheint ein Harz zu seyn. (S. Cannabin). In Mittelasien sammeln die Bauern dieses Harz, welches aus dem Hanf ausschwitzt, indem sie, mit Leder bekleidet, in den Hanffeldern hin und hergehen, wo es dann an ihrem Anzuge hängen bleibt. Sie nennen es Charrus oder Churrus, Tchers. Bei den Bewohnern von Südafrika ist das Chaschisch unter dem Namen Dakka oder Dejamba bekannt. *Fe.*

Chelidinsäure nennt Berzelius die wasserfreie Chelidonsäure von Lerch ($C_{14}H_2O_{10}$), wie sie in den dreibasischen chelidonsauren Salzen und auch in einigen, bei 200° getrockneten, zweibasischen Salzen enthalten ist. *Wp.*

*Chelidonsäure[1]). (Bd. II, S. 129). Die Chelidonsäure aus dem Schöllkraut (*Chelidonium majus*) zeigt einige Aehnlichkeit mit der im Mohn vorkommenden Mekonsäure; beide Pflanzen gehören der Familie der *Papaveraceen* an.

Formel: $3HO.C_{14}H_2O_{10} + aq$.

Die Chelidonsäure findet sich in dem Saft des Schöllkrauts neben Aepfelsäure; der Saft von jungem Schöllkraut enthält nur Spuren Chelidonsäure, dagegen vorwaltend Aepfelsäure, so dass diese letztere daraus in gröfserer Menge dargestellt werden kann. Während der Blüthezeit ist das Kraut am reichsten an Chelidonsäure, welche sich darin an organische Basen (Chelidonin und Chelerythrin) und an Kalk gebunden findet.

Der Saft des Chelidoniums wird zuerst durch Aufkochen coagulirt, dann filtrirt und mit etwas Salpetersäure angesäuert, und darauf mit salpetersaurem Bleioxyd versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht. Der krystallinische Niederschlag ist chelidonsaures Bleioxyd; der Zusatz der Salpetersäure dient dazu, um das äpfelsaure Bleioxyd in Auflösung zu halten; bei Zusatz einer nicht hinreichenden Menge Salpetersäure ist der Niederschlag weniger krystallinisch und voluminöser; er enthält dann äpfelsaures Bleioxyd beigemengt, welches später abgeschieden werden kann. War zuviel Salpetersäure hinzugesetzt, so bleibt auch ein Theil, oder selbst die ganze Menge des chelidonsauren Salzes in Lösung; auch ein Ueberschuss von salpetersaurem Bleioxyd löst ein Theil des Niederschlags wieder; und es ist daher ein Ueberschuss beider zu vermeiden.

Die erforderliche Menge der Salpetersäure wechselt bei verschiedenem Kraut nach der Menge der darin enthaltenen Säure (Lerch;) auf 1000 Grm. Saft werden etwa 4 Grm. Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht erfordert. (Hutstein)

Der Niederschlag enthält die Säure, an Bleioxyd und Kalk gebunden, überdies noch einen Farbstoff; er wird mit Wasser etwas abgewaschen, dann in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wozu der Gasstrom mehrere Tage lang durchgehen muss; die saure Lösung wird dann mit Kreide neutralisirt, abgedampft und filtrirt, wobei ein Theil des Farbstoffs mit der überschüssigen Kreide zurückbleibt, während

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. LVII, S. 273. Journ. f. prakt. Chem. XXXVIII, S. 180. Pharm. Centralbl. 1846 S. 449, S. 465, u. 1851 S. 400.

Digitized by Google

beim Erkalten fast farbloser chelidonsaurer Kalk auskrystallisirt. Das Kalksalz kann auch aus dem Bleiniederschlag, durch Digestion mit einer Lösung von Schwefelcalcium, erhalten werden. Das auf die eine oder andere Weise dargestellte Kalksalz wird in 6 Theilen Wasser gelöst, und mit kohlensaurem Ammoniak gefällt; mit dem kohlensauren Kalk schlägt sich wieder viel Farbstoff nieder; das abfiltrirte chelidonsaure Ammoniak wird stark abgedampft, und die sehr concentrirte Lösung mit dem doppelten Volum etwas verdünnter Salzsäure versetzt, worauf die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei gesteht, welcher, abgepresst und mit wenig kaltem Wasser abgewaschen, dann aus siedendem Wasser umkrystallisirt wird.

Die Chelidonsäure krystallisirt aus der siedend gesättigten Lösung mit 1 Aeq. Krystallwasser in feinen, kurzen zusammengefilzten, farblosen Nadeln, beim freiwilligen Verdampfen ihrer Lösung in ziemlich langen, seideglänzenden Nadeln. Die letzteren enthalten 1 Aeq. Wasser mehr als die ersteren. Die Krystalle verwittern an der Luft, besonders in trockener; bei 100° getrocknet, enthalten sie $2\dot{H}O . C_{12} H_2 O_{10}$, indem, aufser dem Krystallwasser, noch 1 Aeq. basisches Wasser fortgeht (Lerch). Die Säure ist geruchlos, hat einen scharf sauren Geschmack, löst sich bei + 8° in 166 Theilen Wasser, bei 100° in 26 Theilen; von Alkohol von 80 Proc. braucht sie bei + 22° über 700 Theile zur Lösung. Bei 100° getrocknet, verliert sie, bis 150° erhitzt, noch $^1/_2$ Aeq. Wasser, bei 220° fängt sie an sich zu zersetzen, wird weich und färbt sich grauschwarz, unter Entwicknlung von Kohlensäure; der Rückstand enthält eine neue, aus Wasser in harten Krusten krystallisirbare Säure. An der Luft erhitzt, brennt die Chelidonsäure mit einer schwachen Verpuffung ab. Sie löst sich in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure ohne Zersetzung und in nicht gröfserer Menge als in Wasser. Concentrirte Schwefelsäure löst die Säure ohne Veränderung; beim Erwärmen erleidet sie Zersetzung, und die Lösung färbt sich erst gelblich, beim Sieden purpurroth; bei fortgesetztem Kochen bildet sich schweflige Säure, und die vorher rothe Farbe verschwindet. Salpetersäurehydrat zeigt kaum Einwirkung auf Chelidonsäure; etwas verdünnte Salpetersäure oxydirt sie langsam, unter Entwickelung von Stickoxyd und Kohlensäure, ohne dass sich dabei Oxalsäure zu bilden scheint. — Beim längeren Kochen der Chelidonsäure mit überschüssiger, starker Kalilösung wird sie zersetzt unter Bildung von oxalsaurem Kail.

Die Chelidonsäure ist eine starke Säure, löst Eisen und Zink unter Entwickelung von Wasserstoff, nimmt Kalk und Bleioxyd aus ihren schwefelsauren Salzen auf; ihre Salze sind meist ungefärbt. Sie ist eine dreibasische[1]) Säure, welche 3 Reihen von Salzen bildet, mit 1, mit 2 oder mit 3 Aeq. Sauerstoff in dem Metalloxyd; die letzteren Salze sind wasserfrei, die ersteren enthalten 2 Aeq. basisches Wasser; die Salze mit 2 Aeq. Metalloxyd sind die gewöhnlicheren, sie enthalten noch 1 Aeq. ba-

---

[1]) Lerch hat in seiner Abhandlung über die Chelidonsäure (l. c.) sich durchweg der Bezeichnung „einbasische, zweibasische und dreibasische Salze“ für diejenigen Salze bedient, in denen beziehungsweise 1, 2 oder 3 Aeq. des basischen Wassers durch 1, 2 oder 3 Aeq. eines Metalloxyds vertreten sind, also für solche, welche mit den sauren, neutralen und basischen Salzen (Berzelius) der Phosphorsäure correspondiren. Aus mehrfachen Gründen erschien es angemessen, in diesem einzelnen Falle ausnahmsweise die von Lerch in Anwendung gebrachte, obwohl falsche, Nomenklatur beizubehalten. Was demnach Lerch z. B. zweibasisches Barytsalz nennt, ist eigentlich dreibasisch-chelidonsaurer Baryt, worin 2 Aeq. Baryt und 1 Aeq. Wasser die drei Basisaequivalente ausmachen. D. Red.

Digitized by Google

sisches Wasser. Die wasserfreie Säure ist $C_{14}H_2O_{10}$ (Lerch). Berzelius nimmt nur die 1- und 2basischen Salze als chelidonsaure an, und bezeichnet die wasserfreie Säure mit $C_{14}H_3O_{11}$; er hält diese für eine gepaarte Säure aus 1 Atom eines Paarlings mit 2 Atom Säure verbunden, daher sie saure und neutrale Salze mit 1 und 2 Atom Base bilden kann; bei dem geringen Gehalt der Säure an Wasserstoff ist sehr viel Wahrscheinlichkeit, dass die gepaarte Säure Oxalsäure sey. Die in den Salzen mit 3 Aeq. Metalloxyd (3 RO) enthaltene Säure $C_{14}H_2O_{10}$ bezeichnet Berzelius als Chelidinsäure, und die dreibasischen chelidonsauren Salze als chelidinsaure Salze; sie gehen durch Aufnahme von Wasser, bei Abscheidung von 1 oder mehr Aeq. Metalloxyd, RO, in Chelidonsäure über.

Die Chelidonsäure in verdünnter wässeriger Lösung mit kohlensauren Salzen zusammengebracht, bildet hauptsächlich zweibasische Salze; bei Anwendung von reinen Alkalien und alkalischen Erden, und selbst in concentrirten Lösungen von kohlensauren Alkalien, besonders in der Siedhitze, bilden sich leicht dreibasische Salze. Die zweibasischen Salze enthalten meist Krystallwasser, welches erst vollständig bei + 150° fortgeht; bei 200° oder darüber verlieren manche dieser Salze auch das eine Aeq. basisches Wasser, welches sie noch enthalten; beim Zusammenbringen mit Wasser nehmen sie es sogleich wieder auf. Sie sind in Wasser löslich und leicht krystallisirbar. Durch Behandeln der zweibasischen chelidonsauren Salze mit Ammoniak oder reinem Alkali entsteht leicht dreibasisches Salz; die unlöslichen 3basischen Salze enthalten zuweilen zwei verschiedene Basen; sie entstehen auch durch Fällung aus 2basisch chelidonsaurem Alkali nach Zusatz von Ammoniak. Die ungefärbten Basen geben mit Chelidonsäure schön citronengelb gefärbte, dreibasische Salze; die der Alkalien sind in Wasser löslich und krystallisiren, die der übrigen Metalloxyde sind schwer löslich, oder unlöslich. Diese Salze verlieren ihr Krystallwasser vollständig meist erst über 100°.

Bei Zusatz von Säuren, oft selbst schon durch Umkrystallisiren, gehen die dreibasischen Salze, unter Abscheidung eines Atoms Metalloxyd, in zweibasische Salze über; bei Zusatz von etwas mehr Säure bilden sich dann oft einbasische Salze $\left.\begin{matrix}RO\\2HO\end{matrix}\right\}C_{14}H_2O_{10}$; bei weiterem Zusatz von Säure bilden sich auch leicht saure Salze, welche auf 1 Aeq. Metalloxyd RO, 2 Aeq. Chelidonsäure enthalten mit 5 Aeq. basischem Wasser, also Verbindungen von einfach-saurem Salz mit Säurehydrat. Diese letzteren Salze erhält man auch beim Umkrystallisiren der einbasischen Salze, indem gleichzeitig zweibasisches Salz sich abscheidet. Die einbasischen, wie die sauren Salze sind meist ungefärbt, verlieren ihr Krystallwasser nicht vollständig bei 100° und lösen sich in Wasser.

Chelidonsaures Ammoniak, zweibasisches, $\left.\begin{matrix}2NH_4O\\HO\end{matrix}\right\}C_{14}H_2O_{10} + 3HO$. Eine heifse Lösung von chelidonsaurem Kalk wird mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak gefällt, und die Flüssigkeit filtrirt. Aus der concentrirten Salzlösung schiefst das Ammoniaksalz in blendend weifsen, seideglänzenden, prismatischen Nadeln an; beim freiwilligen Verdampfen der Salzlösung wird es als ein Gewebe von langen, aber sehr feinen Nadeln erhalten, welches nach dem Abtropfen der Mutterlauge in Gestalt eines Büschels der feinsten, silberweifsen Haare zurückbleibt. Es löst sich in Wasser, beim wiederholten raschen

Digitized by Google

Abdampfen verliert die Lösung Ammoniak. Das krystallisirte Salz verliert bei 100° 3 Aeq. Krystallwasser und 1 Aeq. basisches Wasser; wasserfreies, zweibasisch-chelidonsaures Ammoniak $2\,NH_4O.C_{14}H_2O_{10}$ bleibt zurück; bei 160° schmilzt dasselbe; es entwickelt sich dabei kohlensaures Ammoniak, und im Rückstand findet sich eine neue, nicht näher untersuchte Säure.

Chelidonsaurer Baryt. 1) Dreibasis. Salz: $3BaO.C_{14}H_2O_{10} + 5HO$. Eine Lösung von zweibasischem Barytsalz wird mit Ammoniak versetzt, bis zur Bildung eines Niederschlags; oder man giebt zu einer farblosen Lösung von zweibasich-chelidonsaurem Kalk Ammoniak, bis sich dieselbe gelb färbt, fällt sie darauf mit Chlorbaryum und wäscht den Niederschlag schnell aus. Dieser bildet ein citronengelbes Pulver, welches sich kaum in Wasser, und nicht in Weingeist löst. Das Krystallwasser geht bei 100° nicht fort; das Salz erleidet an der Luft keine Veränderung und zieht keine Kohlensäure an.

2) Zweibasisches Salz: $\left.\begin{matrix}2\,BaO\\HO\end{matrix}\right\}.C_{14}H_2O_{10} + HO$. Um dieses Salz darzustellen, wird die Säure mit reinem Barytwasser neutralisirt, wobei es sich krystallinisch abscheidet; man erhält es auch durch Vermischen einer concentrirten Lösung von zweibasisch-chelidonsaurem Kalk mit Chlorbaryum. Der chelidonsaure Baryt ist ein weisses, krystallinisches Pulver, welches sich schwierig in kaltem wie in heissem Wasser löst; es verliert bei 100° noch kein Krystallwasser.

3) Saures Salz: $\left.\begin{matrix}BaO\\2\,HO\end{matrix}\right\}.C_{14}H_2O_{10} + 3\,HO.C_{14}H_2O_{10} + 2\,HO$. Dieses Salz bildet sich beim Lösen des zweibasischen Salzes in heisser Salzsäure; es krystallisirt beim Erkalten der Lösung in feinen Nadeln, welche 2 Aeq. Krystallwasser enthalten, das bei 100° nicht entweicht.

Chelidonsaures Bleioxyd. 1) Dreibasisches Salz: $3\,PbO.C_{14}H_2O_{10} + 2\,HO$. Das weisslichgelbe, Wasser enthaltende Salz entsteht durch Fällen einer kalten Auflösung von zweibasischem Kalksalz mit Bleiessig. Wasserfreies dreibasisches Bleisalz bildet sich beim Fällen der heissen Kalksalzlösung mit Bleiessig, oder bei Behandlung des zweibasischen Bleisalzes mit Ammoniak. Es ist ein amorphes, citronengelbes Pulver, unlöslich in Wasser; beim Auswaschen damit wird ihm leicht ein Theil der Säure entzogen und es bildet sich dann ein überbasisches, orangefarbenes Salz, welches leicht Kohlensäure aus der Luft aufnimmt.

2) Ueberbasis. Salz: $3\,PbO.C_{14}H_2O_{10} + 3\,PbO$. Dieses orangegelb gefärbte Salz bildet sich beim Fällen des mit Ammoniak versetzten Kalksalzes mit Bleiessig.

3) Zweibasis. Salz: $\left.\begin{matrix}2\,PbO\\HO\end{matrix}\right\}.C_{14}H_2O_{10} + HO$. Beim Vermischen der verdünnten Lösungen von zweibasischem Alkalisalz mit salpetersaurem Bleioxyd erhält man eine reichliche Menge dieses Bleisalzes, welches sich in Form stark glänzender, kleiner Krystallschüppchen, oder in glänzenden Nadeln abscheidet. Das Salz entsteht auch beim Fällen aus dem Kalksalz, nur muss dieses zum Bleisalz, und nicht bis zum vollständigen Ausfällen desselben, gesetzt seyn, weil sich sonst ein Bleioxyd-Kalksalz niederschlägt. Das Salz ist unlöslich in Wasser, löst sich wenig in Salpetersäure, ist aber in stärkerer Salpetersäure, so wie in überschüssigem essigsauren oder salpetersaurem Bleioxyd löslich.



Digitized by

Durch Kochen mit Salpetersäure wird es, unter Abscheidung der Säure oder Bildung eines sauren Salzes, zersetzt; beim Kochen mit Alkali geht dasselbe in gelbes dreibasisches Salz über.

Das krystallisirte Salz verliert erst über 100° 1 Aeq. Krystallwasser; bei 200° entweicht auch das 1 Aeq. basischen Wassers und es bleibt dann wasserfreies zweibasisch-chelidonsaures Bleioxyd zurück: $2\,PbO.\,C_{14}H_2O_{10}$.

Chelidonsaures Eisenoxyd: $Fe_2O_3.C_{14}H_2O_{10}$. Diese Verbindung wird durch Fällen von zweibasischem Natronsalz mit nicht überschüssigem Eisenchlorid erhalten. Der Niederschlag ist schmutziggelb, wenig in's Röthliche ziehend; trocken verändert er sein Gewicht nicht bei 100°, bei höherer Temperatur lässt das Salz sich entzünden und verbrennt mit Funkensprühen. Das Eisensalz ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Salzsäure wie in Eisenchlorid. Die Lösung ist klar und lichtgelb; beim Stehen wird sie nach und nach dunkelbraunschwarz und undurchsichtig, unter Bildung von Eisenoxydul-Oxydsalz; nach und nach färbt sich die Lösung wieder hellgelb, indem sich durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft wieder Oxyd bildet; die Chelidonsäure ist aber verschwunden und in eine neue, sauerstoffreichere, nicht näher untersuchte Säure verwandelt.

Chelidonsaures Eisenoxydul. Die Chelidonsäure löst Eisen unter Wasserstoffentwickelung; es entsteht chelidonsaures Eisenoxydul, welches sich in der Lösung aber schnell, auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs, oxydirt.

Chelidonsaures Kali. Eine Lösung von Chelidonsäure, mit kohlensaurem Kali vorsichtig neutralisirt, giebt beim Abdampfen weisses zweibasisches Salz, welches in feinen Nadeln krystallisirt und leicht löslich ist. Wird die wässerige, concentrirte Lösung des zweibasischen Salzes mit einer weingeistigen Lösung von Aetzkali versetzt, so scheiden sich bernsteingelbe Krystalle von dreibasischem Salz ab, denen durch Auswaschen mit warmem Alkohol das freie Kali entzogen wird; in wenig kochendem Wasser gelöst, krystallisirt das dunkelgelbe Salz; es reagirt neutral, verwittert zuerst an der Luft, zerfällt aber dann, unter Anziehung von Kohlensäure, in weisses zweibasisches Salz und kohlensaures Kali, und reagirt nun alkalisch. Mit überschüssigem Alkali gekocht, wird die Säure selbst zerlegt und Oxalsäure gebildet.

Chelidonsaurer Kali-Kalk, dreibasischer, bildet sich, wenn eine concentrirte Lösung von zweibasisch-chelidonsaurem Kalk mit einer concentrirten Lösung von genau 2 Aeq. kohlensaurem Kali versetzt wird; es fällt dadurch nicht aller Kalk nieder; man erhält ein dreibasisches Salz, welches 2 Aeq. Kali neben 1 Aeq. Kalk enthält.

Chelidonsaurer Kalk. 1) Dreibasisches Salz: $3\,CaO.\,C_{14}H_2O_{10} + 5\,HO$. Das zweibasische Kalksalz wird beim Kochen mit Ammoniak, ohne Veränderung seiner Form, in gelbes dreibasisches verwandelt. Versetzt man eine Auflösung von zweibasischem Kalksalz mit Kalkwasser, so reagirt die unveränderte Flüssigkeit alkalisch; wird die Lösung gekocht, so bildet sich ein gelber Niederschlag von dreibasischem Salz, und die Flüssigkeit reagirt neutral, wenn nicht überschüssiges Kalkwasser zugesetzt war.

Das dreibasische Kalksalz ist ein amorphes, gelbes Pulver, welches unter dem Mikroskop die Form von Stärkekügelchen zeigt und sich

Digitized by Google

wie Stärke anfühlt. Es ist schwerlöslich in Wasser und unlöslich in Weingeist; Säuren entziehen ihm Kalk; dieses Salz ist nur schwierig frei von kohlensaurem Kalk darzustellen.

2) Zweibasisches Salz: $\left.\begin{matrix}2CaO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{14}H_2O_{10} + 5HO$. Dieses Salz findet sich in dem Schöllkraut und wird erhalten durch Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Kalk. Es krystallisirt aus der Lösung in weissen, seideglänzenden, nadelförmigen Prismen, welche nicht an der Luft verwittern; erst bei 150° geht das Krystallwasser fort. Das Salz löst sich leicht in heissem, aber wenig in kaltem Wasser; in reinem Weingeist ist es unlöslich, in wässerigem löst es sich schwierig; durch Säuren wird es zersetzt unter Abscheidung von Chelidonsäure; Salpetersäure zerstört die Säure selbst. Alkalien verwandeln das Salz in gelbes dreibasisches Kalksalz.

Das bei 150° getrocknete Kalksalz ist $\left.\begin{matrix}2CaO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{14}H_2O_{10}$; bei 200° getrocknet, geht das basische Wasser fort und es bleibt wasserfreies zweibasisches Salz: $2\,CaO . C_{14}H_2O_{10}$ zurück.

3) Saures Salz: $\left.\begin{matrix}CaO\\2\,HO\end{matrix}\right\} . C_{14}H_2O_{10} + 3\,HO . C_{14}H_2O_{10} + 2\,HO$. Dieses Salz wird erhalten durch Auflösen des zweibasischen Salzes in heisser Salzsäure; es krystallisirt in feinen Nadeln, ist beständig, denn durch wiederholtes Umkrystallisiren mit Salzsäure wird nur schwierig noch Kalk abgeschieden.

Chelidonsaures Kupferoxyd bildet sich beim Verdampfen einer Lösung von zweibasisch-chelidonsaurem Kali mit schwefelsaurem Kupferoxyd; das Salz krystallisirt in grasgrünen Prismen und ist in Wasser sehr wenig löslich.

Chelidonsaure Magnesia bildet sich beim Sättigen der Säure mit Magnesia; krystallisirt in Nadeln, welche an der Luft verwittern; löst sich leichter als Kalk- und Barytsalz in Wasser, von dem es bei + 16° etwa 80 Theile zur Lösung gebraucht.

Chelidonsaures Natron. 1) Zweibasisches Salz: $\left.\begin{matrix}2\,NaO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{14}H_2O_{10} + 7\,HO$, bildet sich beim Sättigen einer verdünnten Lösung der Säure mit kohlensaurem Natron in der Kälte, oder beim Fällen einer verdünnten Lösung von zweibasischem Kalksalz mit nicht überschüssigem kohlensauren Natron. Das Salz krystallisirt schwierig in farblosen, seideglänzenden, prismatischen Nadeln, löst sich sehr leicht in Wasser (in etwa 15 Wasser, nach Probst), verwittert an der Luft, verliert bei 100° 5 Aeq., bei 150° die letzten 2 Aeq. Krystallwasser.

Beim Erhitzen desselben mit überschüssigem Alkali bildet sich gelbes dreibasisches Salz; beim Auflösen in heisser Salzsäure wird Natron entzogen und man erhält saures, krystallisirbares Natronsalz: $\left.\begin{matrix}NaO\\2\,HO\end{matrix}\right\} . C_{14}H_2O_{10} + 3\,HO . C_{14}H_2O_{10} + 3\,HO$.

Wird das zweibasische Salz in Lösung mit freier Chelidonsäure versetzt, so krystallisirt einbasisch chelidonsaures Natron in feinen Nadeln; seine Zusammensetzung ist: $\left.\begin{matrix}NaO\\2\,HO\end{matrix}\right\} . C_{14}H_2O_{10} + 3\,HO$.

Chelidonsaures Silberoxyd. 1) Dreibasisches Salz: $3\,AgO . C_{14}H_2O_{10}$. Das Silbersalz bildet sich, wenn eine nicht zu



Digitized by Google

heisse Lösung von dreibasischem Kalksalz oder von, mit Ammoniak versetzten, zweibasischem Kalksalz mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt wird. Der Niederschlag ist citronengelb, zersetzt sich schon beim Auswaschen und hat dann eine schmutzig grünliche Farbe; beim Trocknen über Schwefelsäure wird er gelbbraun. Beim Kochen zersetzt sich der Niederschlag sehr rasch.

2) Zweibasisches Salz: $\left.\begin{matrix}2\,Ag\,O\\HO\end{matrix}\right\}\cdot C_{14}\,H_2\,O_{10}$. Chelidonsäure löst Silberoxyd auf und bildet dann dieses Salz; leichter wird es erhalten, wenn zweibasisch-chelidonsaures Alkali- oder auch Kalksalz mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, der Niederschlag in kochendem Wasser gelöst und daraus krystallisirt wird. Das Silbersalz bildet lange, ungefärbte, seideglänzende Nadeln, die in Wasser, Ammoniak oder Salpetersäure löslich, in Alkohol unlöslich sind. Beim Kochen mit Salpetersäure werden sie zersetzt. Das Salz lässt sich bei 120° — 130° trocknen, ohne sich zu schwärzen und ohne Gewichtsverlust; bei 140° bis 150° zersetzt es sich unter schwacher Verpuffung.

Chelidonsaurer Silberoxyd-Kalk: $\left.\begin{matrix}2\,Ag\,O\\Ca\,O\end{matrix}\right\}\cdot C_{14}\,H_2\,O_{10}$.

Um dieses Salz darzustellen, wird eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit concentrirter Lösung von zweibasischem, mit Ammoniak versetztem Kalksalz gemischt.

Der Niederschlag ist gelb, aber heller als das dreibasische Silbersalz; es zersetzt sich nicht so leicht wie dieses, und lässt sich ohne Veränderung trocknen; bei längerem Kochen mit Wasser erleidet es eine Zersetzung. Das Salz entsteht nur bei Anwendung concentrirter Lösungen.

Chelidonsaurer Strontian ist ein in Wasser lösliches, aus seiner Lösung leicht krystallisirendes Salz; getrocknet, löst es sich in 224 Thln. Wasser von + 16°.

Chelidonsaures Zinkoxyd krystallisirt in Nadeln und ist in 146 Thln. Wasser von + 16° löslich.

Die Chromoxyd- und Antimonoxydsalze werden durch chelidonsaure Salze gefällt. *Fe.*

Chenocholinsäure[1]) (von $\chi\acute{\eta}\nu$, die Gans). Marsson glaubt in der Galle der Gans sey eine eigenthümliche, schwefelhaltige Säure enthalten, welcher er daher den vorstehenden Namen giebt. Die analytischen Zahlen, welche die gereinigte Gansgalle gab, stimmen nahe zu mit den Zahlen, welche Schlieper bei Untersuchung einer Schlangengalle fand, die nur choleinsaures Natron zu enthalten scheint. Die gefundenen Zahlen sind:

| | Schlangengalle: | Gansgalle: |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 58,1 | 57,2 |
| Wasserstoff | 8,5 | 8,4 |
| Stickstoff | 3,4 | 3,5 |
| Schwefel | 6,2 | 6,3 |
| Natron | 11,5 | 4,8 |
| Asche | | 9,6 |

*Fe.*

Chilisalpeter, s. Salpetersaures Natron.

[1]) Archiv der Pharmacie Bd. LVIII, S. 138.

Digitized by Google

*Chinagerbsäure. (Vergl. Bd. II. p. 141.) Schwartz giebt zur Darstellung der Chinagerbsäure folgendes Verfahren an [1]): eine Abkochung von Königschinarinde wird mit ein wenig Talkerde versetzt, welche etwas Chinaroth aufnimmt und sich braun färbt. Die abfiltrirte Flüssigkeit schlägt man mit essigsaurem Bleioxyd nieder und zersetzt den in Wasser suspendirten Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff. Man filtrirt abermals und versetzt das Filtrat mit dreibasisch-essigsaurem Bleioxyd. Der hierdurch entstehende Niederschlag wird mit Essigsäure behandelt, worin er nur theilweise löslich ist. Die Lösung giebt auf Zusatz von Ammoniak einen hellgelben Niederschlag, der gewaschen, und hierauf unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit entfernt man den Schwefelwasserstoff mit ein wenig alkoholischer Bleizuckerlösung und dampft das Filtrat über Schwefelsäure, neben einem befeuchteten Gemenge von Kalkhydrat und Eisenvitriol ab. Dabei bleibt die Chinagerbsäure als eine aufgeblähte, zerreibliche, gelbe Masse zurück, welche stark hygroskopisch ist, beim Reiben elektrisch wird und einen zusammenziehenden, säuerlichen Geschmack besitzt. Ihre wässerige Lösung wird von concentrirter Schwefelsäure gefällt. Concentrirte Salzsäure scheidet in der Siedhitze ein rothes Zersetzungsproduct ab, welches sich in Alkalien mit grüner Farbe auflöst. Bei der trockenen Destillation entwickelt die Chinagerbsäure einen schwachen Geruch nach Carbolsäure. Das Destillat, mit Wasser verdünnt, zeigt die Reactionen der Phensäure, indem es mit Eisenchlorid eine schön grüne Färbung hervorbringt, die durch Ammoniak in Roth übergeht. Die Chinagerbsäure nimmt ausserordentlich leicht Sauerstoff auf, so dass man sie, gleich der Pyrogallussäure, zu eudiometrischen Proben benutzen könnte. Deshalb ist es aber auch sehr schwer, ihre richtige Zusammensetzung zu finden. Schwartz analysirte den Bleiniederschlag, welcher in einer Auflösung der nach obiger Methode dargestellten Gerbsäure mit alkoholischer Bleizuckerlösung entstanden war, nachdem derselbe mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure, neben einem Gemenge von Kalihydrat und Eisenvitriol getrocknet worden war. Er entsprach der Formel: $C_{28} H_{13} O_{15} + 3 PbO$ oder $(2 PbO . C_{14} H_6 O_7) + (PbO, HO . C_{14} H_6 O_7)$. Wurde hieraus die Säure abgeschieden und für sich analysirt, so zeigte sich, trotz aller Sorgfalt, der Einfluss des Sauerstoffs, indem die Zusammensetzung der Säure der Formel $C_{14} H_{30} O_{35}$ entsprach, welche sich zerlegen lässt in $2 (C_{14} H_{10} O_{12}) + C_{14} H_{10} O_{11}$, wovon das letzte Glied $= 2 HO . C_{14} H_6 O_7 + 2 aq$. Demnach hatten zwei Drittel der Säure sich höher oxydirt, ein Drittel war unverändert geblieben. Die beiden letzten Atome Wasser liessen sich aus der Gerbsäure im Vacuum nicht abscheiden, eben so wenig durch Erwärmen derselben in einem Strome von Kohlensäure. Im letzteren Falle trat eine Zersetzung ein, indem die Säure nachher nur noch zum Theil in Wasser löslich war.

Eine wässerige Lösung der Chinagerbsäure, der Luft ausgesetzt, scheidet, auf Zusatz von Wasser, eine rothbraune Substanz aus. Nachdem diese abfiltrirt worden ist, entsteht mit Schwefelsäure abermals ein rothgefärbter Niederschlag. Diese Niederschläge haben, nach

[1]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Math. phys. Kl. Juni 1851.

Digitized by Google

Schwartz, die Zusammensetzung $C_{12} H_7 O_9$ und $C_{12} H_7 O_{11} + 2 HO$. Gleichzeitig mit diesen Zersetzungsproducten bildet sich Kohlensäure (vergl. d. Art. Chinaroth). *Wp.*

*Chinarinde. Ueber dieses werthvolle Arzneimittel hat Weddell sehr wichtige Untersuchungen angestellt und zwar im Vaterlande der Chinabäume selbst, in Südamerika, welches er mehrere Jahre lang eigens zu diesem Zwecke bereiste. Die Resultate seiner Nachforschungen haben zwar zunächst Interesse für den Pharmakognosten, aber auch in chemischer Hinsicht sind sie von grossem Werthe und deshalb wird ein Bericht über dieselben hier am Orte seyn.

Die Region, in welcher die Chinabäume gefunden werden, erstreckt sich vom 19. Grade südlicher bis zum 10. Grade nördlicher Breite und bildet einen Bogen, dessen Convexität sich nach dem Westen kehrt, wo Loxa den Mittelpunkt und zugleich die äusserste Grenze bildet. Die Breite dieses Bogens nimmt nach beiden Enden hin ab, und ist in der Mitte veränderlich. Der westliche Abhang der Cordilleren ist fast ganz von Wäldern entblösst; man findet deshalb hier nur wenig Chinabäume, dagegen am östlichen Abhange zeigen sie sich in Menge. Die mittlere Höhe der Cinchonaregion muss zu 1600—2400 Meter angenommen werden.

Gegenwärtig werden die meisten Chinarinden südlich von Bolivia gesammelt. Das Einsammeln geschieht durch die sogenannten Cascarilleros, Leute, welche von Jugend auf ein Gewerbe hieraus machen, und die Bäume gewissermassen instinctartig in den unermesslichen Wäldern aufzufinden wissen. Diese werden in der Regel gefällt, dann klopft man meistens den Stamm vor dem Ablösen der Rinde mit einem hölzernen Schlägel oder mit dem Rücken der Axt, um die äussere abgestorbene Schicht derselben los zu machen. Ist dies geschehen, so reinigt man auch zuweilen die darunterliegende lebende Rinde mit einer Bürste. Alsdann wird die Rinde in ihrer ganzen Dicke durch gleichförmige Schnitte in Querbinden getheilt, welche nun mit einem scharfen Instrumente losgerissen werden. Man sucht dabei den Rindenstücken eine Länge von 4—5 Decimeter und eine Breite von 8—10 Centimeter zu geben. Die Rinde der Zweige wird eben so behandelt, nur mit dem Unterschiede, dass die äusserste Schicht darauf sitzen bleibt. Ehemals verwarf man alle Rinden, denen die Oberhaut fehlte, weil man glaubte, an dieser bestimmte Kennzeichen für die Echtheit derselben zu haben.

Das Trocknen der Rinde ist nicht völlig gleich. Die dünneren von jungen Stämmen und Zweigen, welche die aufgerollten Rinden „Canutorinden", liefern, werden geradezu an der Sonne getrocknet, dagegen werden die stärkeren, welche flache Stücke geben sollen „*Tabla*, oder *Plancha china*", erst etwas der Sonne ausgesetzt, dann aber neben einander auf einer Fläche ausgebreitet und in die Höhe kreuzweise zu einer Säule aufgeschichtet, welche man durch Auflegen einer schweren Masse presst. Einige Tage nachher werden sie von Neuem in die Sonne gelegt, wieder gepresst u. s. f. bis sie trocken sind. Das Einpacken der Rinde geschieht von dem Aufseher der Cascarilleros, dem sogenannten Majordomo, indem er ziemlich gleich grosse Bündel derselben in groben, wollenen Canevas einhüllt, welche nachher an den Ausfuhrplätzen noch mit frischem Leder umgeben werden, das beim Trocknen sehr

Digitized by Google

fest wird. So heissen die Ballen Suronen. Sie wiegen meist 70—80 Kilogramme.

Weddell nimmt nur diejenigen Bäume in das Genus Cinchona auf, welche chinin- und cinchoninhaltig sind, die übrigen Cinchonaceen, von denen die falschen Chinarinden abstammen, vereinigt er in dem Geschlechte Cascarilla. Cinchonaarten giebt es nach Weddell 19. Die bisherige Classification der Chinarinden in graue, gelbe, rothe und weisse ist zu verwerfen. Weil man nicht die ganze Bildungsgeschichte der Rinden kannte, so musste man sich bei der Eintheilung an gewisse äussere Merkmale halten, welche jedoch nicht stichhaltig sind. Es kommen so Rinden von demselben Baume in verschiedene Abtheilungen und umgekehrt ganz verschiedene Rinden in dieselbe Classe. Demnach ist es ein Irrthum, die grauen Chinarinden für eine besondere Art zu halten, vielmehr stammen sie von denselben Species ab, welche die gelben und rothen Rinden liefern, nur sind sie jünger als diese. Eine Eintheilung nach den chemischen Bestandtheilen der Chinarinden, nach dem Gehalt an Chinin, Cinchonin und Tannin würde ohne Zweifel besser seyn, allein abgesehen von den praktischen Schwierigkeiten, könnte sie doch dadurch irre leiten, dass durch verschiedene Umstände dieser Gehalt variabel seyn kann. Weddell ist daher der Meinung, dass sich die Classification auf die anatomische Beschaffenheit gründen müsse, um so mehr, da sich ein gewisser Zusammenhang zwischen der anatomischen Beschaffenheit und der chemischen Zusammensetzung deutlich herausstellt. Um dies zu verstehen, vergegenwärtige man sich den Bau der Rinden im Allgemeinen. Bekanntlich haben sie mehrere Schichten unter der Epidermis, nämlich, von aussen nach innen: die Korkschicht, die Zellenschicht und die Faserschicht. In der letzteren finden sich eigenthümliche Gefässe oder Canäle, welche, je nach der Art der Pflanze, verschiedene Säfte führen. Die Rinde, durch den im Umfange zunehmenden Holzkörper mehr und mehr nach aussen gedrängt, kann diesen nur so lange völlig bedecken, als sie im Wachsthum gleichen Schritt mit ihm hält. Dies findet aber nur in einer gewissen Tiefe statt, die äusserste Schicht platzt, stirbt ab und bleibt so entweder in einzelnen Stücken hängen, oder fällt ab. Diesen abgestorbenen Theil der Rinde nennt Weddell Periderma, den darunter befindlichen lebenden aber Derma. Nur der letztere ist von Wichtigkeit, insofern er allein die arzneilichen Stoffe, Chinin, Cinchonin und Tannin enthält; auch findet sich das Periderma bei den jetzt im Handel vorkommenden Rinden meistens nicht. Um nun die Güte oder den medicinischen Werth einer beliebigen Chinarinde zu beurtheilen, hat man sein Augenmerk hauptsächlich auf den Bruch zu richten. Finden sich auf demselben überall gleichmässig vertheilt kurze, gleichsam borstige Fasern, so kann man darauf rechnen, dass die Rinde stark chininhaltig sey. Das Chinin findet sich hauptsächlich in dem Zellgewebe, welches, indem es sich in dünner Schicht zwischen die Fasern drängt, eine jede derselben gleichsam isolirt. So zeigt es sich bei der Rinde von *Cinchona Calisaga*, Weddell, welche auch im Handel am meisten geschätzt wird. Ist hingegen der Bruch mehr glatt, korkartig und herrscht die Zellenschicht vor, so findet sich in derselben hauptsächlich Gerbsäure und Cinchonin, und ihr Werth ist darnach geringer. Dies ist unter anderen der Fall bei der Rinde von *Cinchona pubescens*. In der Mitte stehen die langfaserigen Rinden, bei

Digitized by Google

denen die Fasern zugleich mehr in der dem Holzkörper anliegenden Schicht vertheilt, wo sie durch Vereinigung mehrerer Fasern dicker, und durch stärkere Zwischenlagen von Zellensubstanz getrennt sind. Diese letztere Beschaffenheit findet sich hauptsächlich bei den grauen Chinarinden, die, wie schon erwähnt, von jüngeren Stämmen und Aesten der Chinabäume genommen sind und welche ja auch bekanntlich sowohl Cinchonin als Chinin, ersteres meistentheils vorwiegend, enthalten.

Vorausgesetzt, man habe Rinden vor sich ohne Periderma, so giebt auch noch die Oberfläche einige Merkmale. Die beste Rinde nämlich, die von *Cinchona Calisaga*, zeigt eine Menge Eindrücke oder Furchen, vergleichbar den Spuren der Finger, wenn man damit über eine weiche Substanz hinführt. Die Spanier nennen sie *Conchas* oder Muscheln. Der Grund dieser Vertiefungen ist faserig. Bei der langfaserigen Rinde von *Cinchona scrobiculata* finden sich diese Fingerfurchen nicht, sondern die äussere Zellenschicht ist nur hier und da von linearen Eindrücken durchzogen. Bei der Rinde von *Cinchona pubescens* findet sich zwar im Ganzen dieselbe Beschaffenheit der vorigen, aber es zeigen sich auf der Oberfläche noch gewisse, marmorartige, weissliche Zeichnungen, welche von Parcellen hängen gebliebenen Periderma's herrühren.

Rinden, welche noch mit dem Periderma bedeckt sind, würde man zur Wahrnehmung der angegebenen Merkmale leicht von demselben befreien können.

Nach dem Vorhergehenden wird man leicht beurtheilen können, in wie weit ein Streit über den specifischen Unterschied gewisser Chinarinden des Handels gerechtfertigt sey oder nicht. Man hat festzuhalten, dass Rinden, welche weder Chinin noch Cinchonin geben, nicht von Cinchonaarten abstammen und demnach nicht zu den echten Chinarinden zu zählen sind. Inzwischen hat Winckler in einer der *China regia* des Handels sehr ähnlichen Rinde neben Chinin noch ein anderes Alkaloid entdeckt, welches er Chinidin nennt. Dasselbe hält hinsichtlich seiner Löslichkeit in Aether die Mitte zwischen Chinin und Cinchonin. Ueber die ferneren Unterschiede, seine Darstellung etc. vergl. den Art. Chinidin. Das Chinidin findet sich auch in einer der *Huamalies-China* sehr ähnlichen Rinde, und kürzlich hat Winckler dasselbe in einer von London aus in den Handel gebrachten und „China von Maracaibo" genannten Rinde aufgefunden. Diese letztere enthält übrigens weder Chinin noch Cinchonin, wohl aber Chinovasäure, ein wenig Chinagerbsäure und keine Spur Chinaroth. Das von Manzini im Jahre 1842 in der *China Jaën* (*China alba* Condamine's) entdeckte Alkaloid, das Cinchovatin, hat Winckler mit dem Cusconin oder Aricin für identisch erklärt, indem es damit nicht allein in seinen Eigenschaften, sondern auch in der Zusammensetzung fast ganz übereinstimmt. Diese Rinde enthält übrigens weder Chinin noch Cinchonin und kann deshalb nicht zu den echten gezählt werden.

Ob das von Winckler in der von Para importirten, mit dem Namen *China Jaën fusca* belegten Rinde entdeckte Paricin ein eigenthümlicher Körper oder gleichfalls mit dem Cusconin identisch ist, müssen fernere Untersuchungen ausweisen. Winckler vermuthet, dass Paricin, Cusconin und Cinchovatin verschiedene Oxydationsstufen desselben Radicals seyen (vergl. d. Art. Paricin).

Die Chinovasäure oder das Chinovabitter, welches bisher hauptsächlich nur für einen Bestandtheil der neuen oder falschen Chinarin-

Digitized by Google

den galt, ist von Winckler auch in den meisten echten Chinarinden nachgewiesen worden.

Rabourdain hat eine neue Methode zur Prüfung der Chinarinden auf Alkaloide angegeben. Man zieht dieselben mit verdünnter Schwefelsäure aus, setzt dem Auszuge Kalilauge zu, schüttelt dann mit Chloroform und lässt dasselbe absetzen. Es enthält alles Cinchonin und Chinin. Man lässt das Chloroform im Wasserbade verdunsten und behandelt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, welche die Alkaloide, mit Hinterlassung von Chinaroth, auflöst. Die Flüssigkeit wird filtrirt und tropfenweise mit sehr verdünntem Aetzammoniak versetzt. Zuerst fällt noch etwas Chinaroth in braunen Flocken nieder, welche man abfiltrirt; dann fällt man die Alkaloide vollständig aus. Bei gelben Chinarinden soll die Chloroformlösung, nachdem sie gehörig gewaschen ist, sogleich beim Verdunsten ganz reines Alkaloid zurücklassen.

Hat man nur kleine Quantitäten einer zu prüfenden Chinarinde zur Verfügung, so zieht man, nach Winckler, am besten das Pulver derselben, nachdem es zuvor mit gleichviel Kalkhydrat und der Hälfte Thierkohle gemengt worden ist, mit der erforderlichen Menge Weingeist aus, verdunstet oder destillirt den Weingeist und behandelt den Rückstand mit verdünnter Essigsäure, welche die Alkaloide daraus aufnimmt und Harz u. s. w. zurücklässt. Jene werden aus der Auflösung durch Ammoniak gefällt, dann im Wasserbade getrocknet und gewogen.

Die Prüfung der Chinarinden auf Chinovasäure geschieht am besten durch Aether, womit man sie auszieht. Der Auszug wird verdunstet, der Rückstand in Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Man kann aber auch die Prüfung auf Chinovasäure mit der auf Alkaloide verbinden, nämlich so, dass man die Rinde mit Alkohol auszieht, die Tinctur mit so viel Kalkhydrat versetzt, dass sie sich nicht mehr mit Eisenchlorid verändert, dann filtrirt und das Filtrat mit Thierkohle entfärbt. Die entfärbte Flüssigkeit wird im Wasserbade abgedampft und der Rückstand mit sehr verdünnter Essigsäure behandelt, welche die Alkaloide auflöst und Harz nebst Chinovasäure zurücklässt. Jene werden mit Ammoniak gefällt, diese mit Aether von einander getrennt, welcher das Harz ungelöst lässt. Beim Verdunsten des Aethers bleibt die Chinovasäure, noch etwas gelb gefärbt, zurück.

Will man endlich auch die Chinagerbsäure in einer Chinarinde bestimmen, so kocht man diese mit Wasser aus und versetzt das Decoct mit etwas gebrannter Talkerde, welche sich durch Aufnahme von etwas Chinaroth braun färbt. Die abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen reichlichen, braunen Niederschlag, den man unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, wodurch die Chinagerbsäure in Auflösung kommt, während bei dem Schwefelblei Chinovasäure und Chinaroth ungelöst zurück bleiben. Die Auflösung wird hierauf mit basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt und der braunrothe Niederschlag mit Essigsäure behandelt, welche wiederum eine Portion Chinaroth, mit Bleioxyd verbunden, zurücklässt und chinagerbsaures Bleioxyd auflöst. Durch Zusatz von Ammoniak zu dieser letzteren Lösung wird das chinagerbsaure Bleioxyd als ein schön hellgelber Niederschlag gefällt, den man auswäscht und mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit befreit man von Schwefelwas-

Digitized by Google

serstoff durch ein wenig alkoholische Bleizuckerlösung und lässt sie dann über Schwefelsäure, neben einem befeuchteten Gemenge von Eisenvitriol und Kalihydrat eintrocknen.

Riegel hat folgende Tabelle über den Gehalt verschiedener Chinarinden an Alkaloiden entworfen.

| Namen der Rinde. | Chinin in Proc. | Cinchonin in Proc. | Autorität. |
|---|---|---|---|
| Beste *Calisaga* . . . | 3,22—3,8 | — | Riegel. |
| *Calisaga var. Josephiana Weddell* . . . . | 2,76—3,29 | — | Riegel. |
| *China regia*, Mittelsorte | 2,18—2,5 | — | Riegel. |
| — — *falsa* von *Cinchona pubescens Weddell* . . . . . | 1,7 | — | Riegel. |
| *China flava fibrosa* . . | 0,98—1,04 | 0,98—1,04 | Riegel, Buchner. |
| — *flava dura* . . . | 1,04 | 1,35 | Riegel, Buchner. |
| — *rubra*, beste Sorte | 2,65 | 1,51 | Riegel, Buchner. |
| — *rubiginosa* . . . | Spur. | 2,87 | Riegel. |
| — *Huanoco* . . . | 0 | 2,4—2,473 | Riegel, Winckler. |
| — — dicke Röhren . . . . . | 0 | 1,87 | Riegel. |
| *China Loxa*, sog. feinste Kronchina . . . . | 0,417 | 0,483 | Riegel. |
| *China Loxa*, ordinär . . | Spur | 0,73 | Riegel. |
| — *Huamalies* . . . | 0 | 1,46 | Riegel. |
| — — dicke, warzige Röhren . . | 0 | 0,93 | Riegel. |
| *China Jaën pallida* . . | Spur | 0,61 | Riegel. |
| — — — . . | 0,148 | 0,58 | Winckler. |
| — *Pitoya* . . . . | 0 | 1,66 | Riegel. |

*Wp.*

*Chinaroth. Formel $C_{12}H_7O_7$, bei $+100^0$ getrocknet (vergl. Bd. II, p. 148). Das Chinaroth ist ein Zersetzungsproduct der Chinagerbsäure. In einer Abkochung von Chinarinde ist nur wenig davon enthalten, das meiste bleibt in der Chinarinde zurück. Eben so wenig löst es sich auf, wenn man die Rinde, zur Ausziehung von Chinovasäure, mit Kalkmilch behandelt, dagegen erhält man dunkele Auflösungen von Chinaroth, wenn Chinarinde mit salzsäurehaltigem Alkohol digerirt wird. Nach Schwartz bekommt man reines Chinaroth auf folgende Art: gepulverte Königschinarinde, welche durch Auskochen mit Wasser von den darin löslichen Substanzen befreit ist, wird mit verdünntem Ammoniak ausgezogen. Der rothbraune Auszug giebt, auf Zusatz von Salzsäure, einen voluminösen Niederschlag von Chinovasäure und Chinaroth. Man wäscht denselben und erhitzt ihn hernach mit dünner Kalkmilch zum Kochen. Dabei löst sich chinovasaurer Kalk auf und eine Verbindung von Chinaroth mit Kalk bleibt zurück. Man wäscht den Rückstand mit heissem Wasser, lässt ihn dann eine Zeit

Digitized by Google

lang mit verdünnter Salzsäure in Berührung, filtrirt und wäscht so lange aus, bis das Durchgelaufene sich mit salpetersaurem Silberoxyd nicht mehr trübt. Das Chinaroth, welchem so aller Kalk entzogen ist, wird nochmals in Ammoniak gelöst, mit Salzsäure gefällt, gewaschen, dann mit Weingeist behandelt und die von einigen Flocken abfiltrirte Lösung im Wasserbade zur Trockne verdampft.

So stellt das Chinaroth eine chocoladebraune Masse dar, die in Wasser fast unlöslich, dagegen in Alkohol, Aether und Alkalien mit dunkelrother Farbe leicht löslich ist.

Nimmt man die Formel der Chinagerbsäure $= C_{14} H_8 O_9$, so muss dieselbe 3 Aeq. Sauerstoff aufnehmen, um 1 Aeq. Chinaroth, 2 Aeq. Kohlensäure und 1 Aeq. Wasser zu bilden. Eine Auflösung von Chinagerbsäure in Wasser, mit einigen Tropfen Ammoniak der Luft ausgesetzt, absorbirt rasch Sauerstoff. Ist die Absorption zu Ende, so entwickelt sich, auf Hinzufügen von etwas Schwefelsäure, Kohlensäure, die dem Volum nach viel weniger beträgt, als der absorbirte Sauerstoff, und zugleich scheiden sich rothbraune Flocken von Chinaroth ab.

*Wp.*

*Chinasäure. (Bd. II, S. 149). So vielfach[1]) auch die Chinasäure und ihre Salze untersucht worden sind, so herrschen doch noch immer verschiedene Ansichten über ihre Constitution. Es unterliegt keinem Zweifel, dass die krystallisirte Säure aus $C_{14} H_{12} O_{12}$ und die bei 155° getrocknete aus $C_{14} H_{11} O_{11}$ besteht; die Frage aber, ob die Chinasäure in ihren Verbindungen mit Basen als $C_{14} H_{11} O_{11}$, $C_{14} H_{10} O_{10}$ oder $C_{14} H_8 O_8$ zu betrachten ist, hat durch die bisher angestellten Versuche noch keine genügende Beantwortung gefunden.

Am sorgfältigsten ist das Silbersalz, das Kalksalz und ein basisches Kupfersalz untersucht worden. Die beiden ersteren wurden der Formel $RO . C_{14} H_{11} O_{11}$, das letztere (bei 120° getrocknet) der Formel $2\,RO . C_{14} H_{10} O_{10}$ entsprechend zusammengesetzt gefunden. Ein basisches Bleisalz ferner bestand, bei 200° getrocknet, aus $4\,PbO . C_{14} H_8 O_8$.

Wollte man dieses letztere Salz, das übrigens im lufttrockenen Zustande viel Krystallwasser enthält, als eine Verbindung der wasserfreien Chinasäure mit Bleioxyd betrachten, so hätte man die Chinasäure als vierbasische Säure anzusehen, und es würden, mit Ausnahme dieser Bleiverbindung, nur saure Salze bekannt seyn. Es ist aber mehr als wahrscheinlich, dass das bei 200° getrocknete Bleisalz keine unveränderte Chinasäure mehr enthält. Kremers hat nachgewiesen, dass das Kupfersalz schon in einer Temperatur, die 140° wenig übersteigt, zersetzt wird und man ist deshalb zu der Annahme berechtigt, dass auch das Bleisalz beim Erhitzen auf 200° einen Theil des Wasserstoffs und Sauerstoffs, die ursprünglich der wasserfreien Chinasäure angehörten, in der Form von Wasser verloren habe. Die Abweichung in der Zusammensetzung dieses Bleisalzes möchte also bei der Bestimmung des Atomgewichtes der Chinasäure kaum noch in Betracht kommen.

Wiewohl es auffallend ist, dass das neutrale Kalksalz nach dem

---

[1]) Crell's Annal. II, 314. Journ. de pharm. XV, 295. Annal. de chim. et de phys. XV, 341. u. LVII, Sept. 1832. Annal. der Pharm. VI, 1; XXVII, 257; LI, 145; LIV, 100; LXIX, 300; LXXII, 92. Annal. der Physik. XXI, 35; XXIX, 64. Journ. f. pract. Chemie. XVIII, 419. Archiv für Pharm. XXV, 183.

Digitized by Google

Trocknen bei 120° und höher aus $CaO . C_{14} H_{11} O_{11}$ besteht, während das bei 120° getrocknete basische Kupfersalz 1 Aeq. Wasserstoff und Sauerstoff weniger enthält, so ist es doch zu unwahrscheinlich, dass der Ueberschuss an Base in dem letzteren Salz schon bei 120° eine Zersetzung der Säure veranlassen könne. Mithin möchte die Formel $C_{14} H_{10} O_{10}$ für die wasserfreie Chinasäure als die annehmbarste erscheinen. Betrachtet man sie als zweibasische Säure, so würde auch das Verhalten des Kalksalzes in höherer Temperatur erklärbar seyn; das Kupfersalz wäre als neutrale Verbindung: $2 CuO . C_{14} H_{10} O_{10}$, das Kalksalz und Silbersalz wären als saure Salze: $\left.\begin{matrix} CaO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{14} H_{10} O_{10}$ und $\left.\begin{matrix} AgO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{14} H_{10} O_{10}$ anzusehen. Dagegen spricht aber der Umstand, dass die Lösung des letzteren vollkommen neutral reagirt, was von einem sauren Silbersalz nicht wohl angenommen werden kann.

Es ist also am wahrscheinlichsten, dass die Chinasäure eine einbasische Säure ist, dass sie im wasser- und basenfreien Zustande aus $C_{14} H_{10} O_{10}$, im krystallisirten Zustande aus $HO . C_{14} H_{10} O_{10} + aq.$ besteht, und dass sowohl das Silbersalz, wie das bei 120° getrocknete Kalksalz noch ein Aeq. Wasser enthält, welches nicht als Bestandtheil der Säure angesehen werden kann.

Mit dieser Formel scheinen auch die von Baup analysirten Salze der Chinasäure am besten übereinzustimmen. Baup nahm 10 Aeq. Sauerstoff in der Chinasäure an, berechnete aber den Kohlenstoffgehalt zu 15 Aeq. Er hat es leider unterlassen, das Detail seiner Analysen mitzutheilen, und es ist deshalb eine genaue Vergleichung der von ihm analysirten Salze mit der aufgestellten Formel jetzt unmöglich.

Zersetzungen. Die Chinasäure verändert sich nicht an der Luft. Wird sie mit Braunstein und Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so zerfällt sie in Chinon (s. d. im Suppl.) und Ameisensäure: $C_{14} H_{12} O_{12} + 2 O = C_{12} H_4 O_4 + C_2 H_2 O_4 + 6 aq.$, wobei gleichzeitig eine stürmische Kohlensäure-Entwickelung, durch Oxydation der primären Zersetzungsproducte, eintritt. — Da alle echten Chinarinden Chinasäure enthalten, so hat Stenhouse vorgeschlagen, zu ihrer sicheren Erkennung $^1/_2$ — 1 Loth der Rinde mit Kalkmilch zu kochen, das Filtrat, welches chinasauren Kalk enthält, durch Verdampfen zu concentriren und in einer kleinen Retorte mit Braunstein und Schwefelsäure zu erhitzen. Die gelbe Farbe des Destillats, der Geruch und die grüne Färbung, welche bei der Sättigung mit Ammoniak eintritt, zeigen das Vorhandenseyn der Chinasäure an. Nach Hlasiwetz [1]) soll übrigens auch die *China nova* Chinasäure, wiewohl in geringer Menge, enthalten.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Chinasäure in gelinder Wärme unter Gasentwickelung, wobei die Lösung ungefärbt bleibt. Beim stärkeren Erhitzen entweicht schweflige Säure, die Flüssigkeit wird grasgrün und zuletzt braun und syrupartig.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Chinasäure ist noch nicht genau erforscht worden; als Endproduct erhält man Oxalsäure.

---

[1]) Wien. Akad. Ber. VI, 265 (März 1851); Annal. der Chem. u. Pharm. LXXIX, 129.

Digitized by Google

Wird Chinasäure mit Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure destillirt, so entstehen chlorhaltige Substitutionsproducte des Chinons (s. Chlorchinon im Supplem.), Ameisensäure, Kohlensäure und Propylchloral [1]).

Beim Erhitzen mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zerfällt die Chinasäure in Kohlensäure, Propylchloral und Chloranil, dem ein röthlicher, harzähnlicher Körper beigemengt ist. Das Propylchloral: $C_6 HCl_5 O_2$, scheidet sich aus dem Destillat in ölartigen Tropfen ab; es ist leicht daran zu erkennen, dass sich die möglichst kalt gesättigte wässerige Lösung beim Erhitzen milchig trübt, und den grössten Theil der Verbindung in fast farblosen Tropfen absetzt, die in Berührung mit wenig Wasser bei etwa 0° krystallinisch erstarren.

Wird Chinasäure in einer Retorte erhitzt, so schmilzt sie, färbt sich bei 280° gelb, dann braun, geräth in's Kochen und entwickelt Kohlenoxyd und Wasser. In etwas höherer Temperatur geht Chinon über; das Hauptproduct des Destillats ist aber farbloses Hydrochinon (Bd. III. S. 948), dem Benzoësäure, salicylige Säure, Phenylsäure, Benzol und eine theerartige Substanz beigemengt sind. In der Retorte bleibt eine dickliche, braunschwarze, stark aufgeblähte Masse zurück.

*Str.*

Chineïtin (Marchand). Syn. Chinchonetin (s. d. Art.).

Chinidin. Vegetabilische Salzbase, von Winckler [2]) entdeckt.

Formel: $C_{36} H_{22} N_2 O_2$ (Leers [3]).

Wurde von Winckler in einer der China Huamalies ähnlichen Rinde, sowie auch in der China Maracaibo aufgefunden. Es ist dieselbe organische Base, die nach seiner Beobachtung bisweilen dem käuflichen schwefelsauren Chinin beigemengt ist. Gegenwärtig wird Chinidin von mehreren Chininfabrikanten zu dem Zwecke der Vermischung mit Chinin in grösseren Massen aus der China-Bogotarinde dargestellt, welche vorzugsweise Chinidin mit nur wenig Chinin enthält. Den Gehalt an Alkaloiden in der China-Bogota fand Leers zu 2,61 bis 2,66 Proc.

Zur völligen Reindarstellung der Base wird, nach Leers [4]), das rohe, käufliche Chinidin in Alkohol von 90 Proc. aufgelöst, und die Auflösung dem freiwilligen Verdunsten an der Luft überlassen, wobei sich aber bald eine grünlich-gelbliche, harzartige Masse an den Rändern der Gefässe absetzt. Von den erhaltenen Krystallen nimmt man die schönsten heraus, wäscht sie mit Alkohol ab und löst dieselben darin wieder auf. Die nach fünf- bis sechsmaligem Umkrystallisiren erhaltenen Krystalle werden fein gepulvert und so lange mit Aether geschüttelt, bis die Chininreaction durch Zusatz von Chlorwasser und Ammoniak nicht mehr erscheint. Wird das so gereinigte Chinidin in Weingeist von 90 Proc. gelöst, und die Auflösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. 1853.
[2]) Pharm. Centralblatt 1848, S. 308. Liebig u. Kopp Jahresber. 1847 u. 1848, S. 620.
[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 151.
[4]) Daselbst S. 148.

Digitized by Google

krystallisirt es in farblosen, glasglänzenden, harten Prismen von 86° und 94° Kantenwinkel; die Flächen der Prismen sind stark gestreift; dieselbe starke Streifung zeigt sich auf den Abstumpfungsflächen der stumpferen Prismenkanten, nach welchen letzteren Flächen die Krystalle sehr vollkommen spaltbar sind. Die Krystalle sind an den Enden zugeschärft durch glänzende Flächen, welche unter einem Winkel von 114° 30′ zusammenstossen und auf die schärferen Prismenkanten aufgesetzt sind. Die leicht zerreiblichen Krystalle liefern ein schneeweisses Pulver, welches beim Reiben elektrisch wird. Beim Erhitzen behalten sie anfangs ihren Glanz und ihre Form und schmelzen ohne Zersetzung und ohne Wasserabgabe erst bei 175° C. zu einer klaren, weingelben Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten eine weissgraue, krystallinische Masse bildet. Setzt man das Erhitzen über 175° C. fort, so entzündet sich die weingelbe Flüssigkeit und verbrennt mit rother, stark russender Flamme, unter Entwickelung eines chinoyl- und bittermandelölartigen Geruches und mit Zurücklassung einer voluminösen, leicht verbrennlichen Kohle. — Der Geschmack des Chinidins ist nicht so stark bitter, wie der des Chinins. In Wasser ist dasselbe nur sehr wenig löslich, indem 1 Thl. Chinidin zu seiner Lösung 2580 Thle. Wasser von 17° C. und 1858 Thle. von 100° C. erfordert; 100 Thle. Aether lösen nur 0,69 bis 0,70 Thle. Chinidin; in Alkohol ist es leicht löslich. Es neutralisirt Säuren vollständig; überschüssige Säure veranlasst ein Schillern der Lösung, wie beim Chinin.

Unterwirft man das Chinidin mit Kalihydrat und etwas Wasser der Destillation, so erhält man einen gelben, ölartigen Körper, welcher alkalisch reagirt und alle Eigenschaften des Chinolins zeigt.

Wird reines Chinidin fein gepulvert und mit Chlorwasser in Berührung gebracht, so löst es sich darin auf, ohne besondere Erscheinung; setzt man Ammoniak hinzu, so bleibt die Chinidinlösung unverändert, während aus einer Cinchoninlösung das Cinchonin weiss ausgefällt und eine Chininlösung grasgrün gefärbt wird. *Gr.*

**Chinidinsalze.** Es giebt neutrale und saure Chinidinsalze, von denen die meisten deutlich krystallisiren und einige schöne, grosse, glasgländende Krystalle liefern. Die meisten lösen sich im Allgemeinen leichter in Wasser, als die Chininsalze; in Weingeist sind sie sehr leicht löslich, in Aether fast gar nicht. Die wässerigen Auflösungen der Chinidinsalze geben mit Kali, Natron, Ammoniak, den einfach- und doppelt-kohlensauren Alkalien, weisse, pulverförmige Niederschläge, welche beim längeren Stehen krystallinisch erscheinen und in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löslich sind. — Phosphorsaures Natron, Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd geben weisse Niederschläge; Goldchlorid giebt einen hellgelben, Platinchlorid einen orangegelben und Palladiumchlorür einen braunen Niederschlag. — Schwefelblausaures Ammoniak fällt die Chinidinsalze weiss, Gerbsäure schmutzig-gelb.

**Ameisensaures Chinidin**, durch Sättigen der reinen wässerigen Ameisensäure mit Chinidin erhalten, krystallisirt in langen, schönen, seideglänzenden Nadeln, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen.

**Baldriansaures Chinidin.** Sättigt man wässerige Baldriansäure mit einer weingeistigen Chinidinlösung, so scheidet sich beim

Digitized by Google

freiwilligen Verdunsten das Salz in warzenförmigen Krusten ab, welche stark nach Baldriansäure riechen.

Buttersaures Chinidin, entsteht beim Versetzen einer weingeistigen Chinidinlösung mit wässeriger Buttersäure; aus der neutralen Lösung krystallisirt das Salz in grossen, warzenförmigen Krusten von porcellanartigem Ansehen; es ist leicht löslich in Wasser und riecht stark nach Buttersäure.

Chinasaures Chinidin. Zur Darstellung dieses Salzes wird reine Chinasäure in Wasser gelöst und unter Erwärmen mit Chinidin gesättigt. Beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt aus der neutralen Lösung eine weisse, seideglänzende Masse von kleinen Nadeln, die sich leicht lösen in Wasser und Alkohol.

Chlorsaures Chinidin, wird durch wechselseitige Zersetzung von neutralem schwefelsauren Chinidin und chlorsaurem Kali dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Weingeist von 90 Proc. vollkommen rein erhalten. Es bildet lange, weisse, seideglänzende, büschelförmig gruppirte Prismen. In gelinder Hitze schmilzt es zu einer durchsichtigen Masse, explodirt aber sehr heftig bei etwas stärkerer Hitze.

Chlorwasserstoffsaures Chinidin, neutrales: $C_{36}H_{22}N_2O_2$, $HCl + 2\,HO$, wird erhalten, wenn man reines, fein gepulvertes Chinidin in Wasser vertheilt, und tropfenweise soviel Chlorwasserstoffsäure unter Erwärmen zusetzt, bis alles Chinidin gelöst ist und die Lösung neutral reagirt. Beim freiwilligen Verdunsten liefert das Salz grosse, glasglänzende, rhombische Prismen; 1 Thl. fordert zur Lösung 27 Thle. Wasser; in Alkohol ist es leicht löslich, in Aether fast gar nicht.

Chlorwasserstoffsaures Chinidin, saures: $C_{36}H_{22}N_2O_2$, $2\,HCl + 2\,HO$, wird erhalten, indem man der Lösung des neutralen Salzes noch ebensoviel Chlorwasserstoffsäure zusetzt, als es schon enthält. Beim freiwilligen Verdunsten schiesst es in schönen, grossen, gelben, glasglänzenden Krystallen an, in Form von rhombischen Prismen.

Citronensaures Chinidin. Entsteht durch Sättigen des reinen Chinidins mit reiner Citronensäure in der Siedhitze; nach dem Erkalten krystallisirt es aus der neutralen Lösung in kleinen, wenig glänzenden Nadeln aus; schwer löslich in Wasser.

Essigsaures Chinidin. Fein zerriebenes Chinidin wird unter Erwärmen in Essigsäure gelöst; nach dem Erkalten krystallisirt es in feinen, langen, seideglänzenden Nadeln, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Das Salz verliert beim Trocknen leicht einen Theil seiner Säure. Ueberlässt man, nach Entfernung der ersten Krystalle, die Mutterlauge der freiwilligen Verdunstung, so krystallisirt ein Salz heraus, welches ein Haufwerk von halbkugelförmig gruppirten, kleinen, spitzen Nadeln bildet, von porcellanartigem Ansehen und leichter löslich als das erstere.

Fluorwasserstoffsaures Chinidin. Fein zerriebenes Chinidin, in Wasser suspendirt, wird in einen Apparat zur Entwickelung von Fluorwasserstoffsäure gestellt; aus der Lösung krystallisirt alsdann bei freiwilligem Verdunsten, das Salz in weissen, seideglänzenden Nadeln, die sich leicht in Wasser lösen.

Hippursaures Chinidin. Sättigt man eine wässerige Lösung von Hippursäure mit Chinidin unter Erwärmen, so krystallisirt beim Erkalten aus der Lösung das Salz in langen, seideglänzenden Krystal-

Digitized by Google

len, welche das Ansehen und die Gestalt von Farrenkrautblättern haben und leicht löslich sind in Wasser und Alkohol.

Oxalsaures Chinidin. Setzt man zu einer weingeistigen Lösung von Chinidin, unter Erwärmen, so lange eine alkoholische Lösung von Oxalsäure, bis die Lösung neutral reagirt, so erhält man nach dem Erkalten lange, weisse, seideglänzende Nadeln, die sich schwer in Wasser lösen. Ueberlässt man nun die Mutterlauge der freiwilligen Verdunstung, so krystallisirt aus derselben ein Salz in warzenförmigen Krusten, von mattweissem Ansehen; es ist etwas leichter löslich als das Erste.

Chinidinplatinchlorid. Chlorwasserstoffsaures Chinidin wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und Platinchlorid zugesetzt; der bei 110° C. getrocknete, orangegelbe Niederschlag hat die Zusammensetzung: $C_{36} H_{22} N_2 O_2$, $2\,H\ddot{C}l + 2\,Pt\ddot{C}l_2 + 4\,H\dot{O}$.

Chinidinquecksilberchlorid. Eine weingeistige Chinidinlösung wird mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und eine gleiche Gewichtsmenge Quecksilberchlorid, in Alkohol gelöst, zugefügt. Nach dem Erkalten krystallisirt die Verbindung in kleinen, perlmutterglänzenden Krystallschuppen aus, welche sich in kaltem Wasser sehr schwer lösen und, bei 110° C. getrocknet, folgende Zusammensetzung zeigen: $C_{36} H_{22} N_2 O_2$, $2\,H\ddot{C}l + 2\,Hg\ddot{C}l$.

Salpetersaures Chinidin wird erhalten durch Auflösen des Chinidins in mässig verdünnter Salpetersäure als eine stark opalisirende Flüssigkeit, aus welcher beim Verdampfen über Schwefelsäure, schöne, grosse, warzenförmige Krusten, von emailartigem Ansehen, auskrystallisiren; die Verbindung ist leicht löslich in Wasser.

Schwefelsaures Chinidin, neutrales: $C_{36} H_{22} N_2 O_2, H\dot{O}.S\dot{O}_3$, durch Auflösen von Chinidin in verdünnter Schwefelsäure erhalten; aus der neutralen Lösung setzen sich sternförmig gruppirte, lange, seideglänzende Nadeln ab, die in Wasser ziemlich schwierig, in Alkohol leicht löslich, in Aether fast unlöslich sind.

Schwefelsaures Chinidin, saures. Zur Darstellung dieses Salzes wird das neutrale mit ebensoviel Schwefelsäure versetzt, als es schon enthält. Unter der Luftpumpe bildet sich aus der syrupdicken Auflösung eine krystallinische Masse von glänzenden, asbestartigen Nadeln von schwachgelber Farbe.

Unterschwefligsaures Chinidin. Durch doppelte Zersetzung von neutralem schwefelsauren Chinidin mit unterschwefligsaurem Natron erhalten in Form von feinen, langen, asbestartigen Nadeln; es ist in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol aber leicht löslich.

Weinsaures Chinidin. Beim Sättigen der Weinsäure mit Chinidin in der Siedhitze scheidet sich nach dem Erkalten aus der sauren Auflösung ein Salz in kleinen, perlmutterglänzenden, in Wasser schwer löslichen Nadeln ab. Wird die neutrale weinsaure Chinidinlösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so erhält man ein Salz in schönen, glasglänzenden Nadeln, beim weiteren Verdampfen der Mutterlauge kleine halbkugelförmige, weisse, mattglänzende Krusten von kleinen Nadeln. *Gr.*

Digitized by Google

*Chinin. Formel: $C_{20}H_{12}NO_2$ (J. L.); — $C_{38}H_{22}N_2O_4$ (Laurent).

Man kennt bis jetzt drei Hydrate des Chinins, αChinin, βChinin (Chinotin) und γChinin, deren Verschiedenheiten im Wassergehalte sich in den schwefelsauren Salzen wieder erkennen lassen.

J. van Heijningen [1]) hat bei der Untersuchung einer im holländischen Handel vorkommenden Chinoidinsorte eine organische Base entdeckt, die sich von dem gewöhnlichen Chinin, abgesehen von der Krystallform, hauptsächlich durch einen andern Wassergehalt unterscheidet, und nannte sie βChinin. Das von ihm untersuchte Chinoidin enthielt 50 bis 60 Proc. davon, neben 3 Proc. Chinin und 6 bis 8 Proc. Cinchonin.

Zu ihrer Darstellung zieht man das Chinoidin am besten mit Aether aus, löst nach dem Verdunsten des Aethers den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure, und fällt die mittelst Thierkohle entfärbte Flüssigkeit mit Ammoniak. Die abgeschiedene Base wird, nach dem Auswaschen, in Aether gelöst, dem man $^1/_{10}$ seines Volums Alkohol von 90 Proc. zusetzt, und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich Krystalle des βChinins in grofser Menge absetzen, welche man durch Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser rein erhält. Vom gewöhnlichen Chinin — αChinin — trennt man das βChinin, indem man die wässerige Lösung ihrer schwefelsauren Salze mit Ammoniak fällt, den ausgewaschenen Niederschlag in 90procentigem Alkohol auflöst, und die Lösung der langsamen Verdunstung überlässt, wobei das βChinin herauskrystallisirt, während die αModification in Lösung bleibt.

Das βChinin schiefst aus seiner ätherischen oder alkoholischen Lösung in grofsen monoklinometrischen Säulen an, die an der Luft undurchsichtig werden, ohne zu zerfallen. Es schmilzt bei 160° C. und löst sich bei 8° C. in 1500 Thln. Wasser, 45 Thln. absolutem Alkohol und 90 Thln. Aether, in der Siedhitze dagegen in 3,7 Thln. Alkohol und 750 Thln. Wasser. Die wässerige Auflösung reagirt schwach alkalisch; durch Jodtinctur wird sie braun, durch concentrirte Kalilauge milchicht getrübt; Gerbsäure erzeugt einen weifsen Niederschlag. Die wasserfreie Base ist zusammengesetzt wie das αChinin, das Hydrat derselben enthält 2 Aeq. (gefunden 10,8, berechnet 10,0 Proc.) Wasser, welche es erst bei 110° bis 130° C. verliert. Es soll bei intermittirenden Fiebern ebenso wirksam seyn als das gewöhnliche Chinin. Van Heijningen ist der Ansicht, dass das amorphe Chinin nicht vorhanden und nur sein βChinin sey, dessen Krystallisation durch einen an der Luft braun werdenden Körper verhindert werde.

Van Heijningen [2]) hat noch ein drittes Hydrat des Chinins beobachtet, das γChinin, mit 1 Aeq. (gef. 5,06, ber. 5,2 Proc.) Wasser. Am besten erhält man diese Modification in Krystallen, wenn man eine verdünnte Auflösung von schwefelsaurem Chinin mit überschüssigem Ammoniak vermischt und das Gemenge einige Zeit stehen lässt, wo sich alsdann an der Oberfläche feine Nadeln bilden, welche nach dem Trocknen wie ein amorphes Pulver aussehen und aus Alkohol ebenso-

[1]) Pharm. Centralbl. 1849. S. 809.
[2]) Pharm. Centralbl. 1850. S. 90.



Digitized by Google

wenig krystallisiren, wie amorphes Chinin. Lässt man aber das frisch gefällte und gut ausgewaschene Chinin, unter öfterem Befeuchten, ausgebreitet an der Luft liegen, so setzt sich der amorphe Niederschlag langsam in wohl ausgebildete Krystalle um, die auch, wie das β Chinin, aus Alkohol krystallisirbar sind. Das γ Chinin bildet ebenfalls basische und neutrale, leicht krystallisirbare Salze.

Calvert [1]) hat beobachtet, dass Chinin und Cinchonin in Aetznatron vollkommen, in Chlornatrium und schwefelsaurem Natron fast unlöslich sind, während das Chinin, nicht aber das Cinchonin, in Chlorcalcium und Kalkwasser auflöslich ist. Er schlägt deshalb vor, diese Basen so darzustellen, dass man zwar ebenfalls die Rinde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure auszieht, den Auszug aber erst mit kohlensaurem Natron beinahe neutralisirt und dann durch Aetznatron in geringem Ueberschuss fällt. — Thiboumery [2]) wendet bei der Chininfabrikation statt des Alkohols fette Oele, Terpentinöl oder Steinöl an. Er zerlegt nämlich den Kalkniederschlag mit einer Säure, fällt mit Ammoniak und behandelt den Niederschlag mit einem fetten Oele, welches die braune Materie zurücklässt. — Nach Rabourdin [3]) werden die Rinden mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, dann Kali zugesetzt, und mit Chloroform geschüttelt. Das Chloroform, welches sich ablagert, enthält alles Chinin und Cinchonin und wird im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand wieder mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, welche die Alkaloide löst und einen Theil Chinaroth zurücklässt. Man filtrirt und setzt tropfenweise mit dem 20fachen Gewichte Wassers verdünntes Ammoniak dazu, welches erst das noch gelöste Chinaroth in braunen Flocken fällt; sobald weifse Wolken von Alkali erscheinen, die sich beim Schütteln nicht wieder lösen, hört man mit dem Zusatze von Ammoniak auf, filtrirt und fällt dann das Alkaloïd rein aus. — Lebourdais [4]) stellt reines Chinin auf folgende Art dar: Er kocht die Rinde der *China calisaia* mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus und filtrirt über reine Thierkohle, wodurch die Flüssigkeit Geschmack und Farbe vollkommen verliert. Die ausgewaschene und getrocknete Thierkohle wird mit Alkohol von 85 Proc. behandelt, und die alkoholische Lösung im Wasserbade verdampft, wobei man eine milchichte Flüssigkeit erhält, während sich an den Wänden des Gefäfses etwas Chinin absetzt. Dieser Absatz wird sammt der milchichten Flüssigkeit mit Schwefelsäure behandelt, wodurch man reines schwefelsaures Chinin erhält.

Bourchadat [5]) hat beobachtet, dass die Lösungen des Chinins in Alkohol ein Drehungsvermögen nach links besitzen, welches mit steigender Temperatur abnimmt; durch Zusatz einer Säure wird dasselbe vermehrt, durch Zusatz einer Basis aber verringert. Diese Eigenschaft des Chinins bietet zugleich ein Mittel dar, die Reinheit desselben zu beurtheilen.

Da bei der Zersetzung des Chinins durch Kalihydrat, die bei

---

[1]) Annal. der Chemie und Pharm. Bd. XLVIII, S. 242.
[2]) Pharmac. Centralbl. 1850. S. 78.
[3]) Pharmac. Centralbl. 1850. S. 143.
[4]) Annal. de Chim. et de Phys. T. XXIV, p. 65.
[5]) Annal. de Chim. et de Phys. T. IX, p. 236.

Digitized by Google

180° bis 190° C. erfolgt, Ameisensäure erzeugt wird, welche mit dem Kali verbunden bleibt, während Chinolin überdestillirt, so lässt sich, nach Wertheim[1]), das Chinin als eine gepaarte Verbindung betrachten von Methyloxydhydrat, oder einem damit isomeren Körper, $C_2H_4O_2$, und Chinolin, $C_{18}H_8N$, oder als eine Verbindung von dem Kohlenwasserstoff, $C_2H_2$, mit Chinolin, $C_{18}H_8N$, und 2 Aeq. Wasser, so dass hiernach das Chinin als Methyliak zu betrachten wäre, in welchen das Ammoniak durch Chinolin ersetzt ist: $C_2H_2 + C_{18}H_8N + 2\,aq.$

*Gr.*

* **Chininsalze.** Den drei Modificationen des Chinins entsprechend lassen sich auch drei Reihen von Salzen, durch verschiedenen Wassergehalt ausgezeichnet, unterscheiden. Das β und γChinin bilden mit Säuren neutrale und basische Salze von stark bitterem Geschmack. Versetzt man eine Auflösung von schwefelsaurem Chinin mit Chlorwasser und fügt dann kaustisches Ammoniak zu, so erfolgt eine smaragdgrüne Färbung der Flüssigkeit; setzt man statt des Ammoniaks einen Ueberschuss von Kaliumeisencyanürlösung zu, so entsteht sogleich eine dunkelrothe Färbung, welche einige Stunden anhält, dann aber, besonders durch Einwirkung des Lichtes, ins Grüne übergeht. Wird statt des Ammoniaks kaustisches Kali angewendet, so färbt sich die Lösung schwefelgelb. Statt des Chlorwassers kann auch eine mit Chlorwasserstoffsäure versetzte Chlorkalklösung genommen werden, in welchem Falle sich auf Zusatz von Ammoniak ein grünes Pulver niederschlägt. Da die angegebenen Reactionen mit dem Cinchonin nicht stattfinden, so können sie als Unterscheidungsmerkmale beider Alkaloide betrachtet werden. Calvert empfiehlt zur Unterscheidung des Chinins vom Cinchonin das Verhalten gegen einen Ueberschuss von Chlorkalk, welcher das schwefelsaure Chinin auflöst, während das schwefelsaure Cinchonin, darin unlöslich ist.

Chlorwasserstoffsaures βChinin, basisches, $\dot{Ch}_2.H\ddot{C}l + 2\,H\ddot{O}$. Durchsichtige, weifse Krystalle; im Alkohol und Wasser löslich; verliert bei 120° C. 4,79 (berechnet 4,9) Proc. Wasser.

Chlorwasserstoffsaures Chinin-Platincyanid, $\dot{Ch}, H\ddot{C}l + Pt\ddot{C}y_2$; durch Fällen von schwefelsaurem Chinin mittelst einer Lösung des entsprechenden Kalisalzes dargestellt.

Cyanwasserstoffsaures Chinin-Platincyanür, $\dot{Ch}, H\ddot{C}y + Pt\ddot{C}y + H\ddot{O}$. Wird wie das vorige erhalten.

Cyanursaures Chinin. Ein weifses, amorphes Salz, das weder aus seiner wässerigen, noch alkoholischen Lösung krystallisirbar ist.

Essigsaures βChinin, krystallisirt schwierig.

Ferrocyanwasserstoffsaures Chinin, $\dot{Ch}, H_2\,Cfy + 3\,H\ddot{O}$ (Dollfus), entsteht beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Ferrocyanwasserstoffsäure und Chinin als ein orangegelber, krystallinischer Niederschlag.

Fluorwasserstoffsaures Chinin. Frisch gefälltes Chinin löst sich in grofser Menge in Fluorwasserstoffsäure auf; aber selbst nach starker Concentration und langer Ruhe krystallisirt das Salz nicht. Fast zur Trockne verdampft, verwandelt es sich in eine aus sehr fei-

[1]) Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 78, S. 212.



Digitized by Google

nen, concentrisch gruppirten Nadeln bestehende Masse, die an der Luft bald wieder zerfliefst. In Alkohol ist es sehr leicht löslich; nur bei raschem Verdampfen desselben ist es, ähnlich wie aus Wasser, fein krystallisirt zu erhalten.

Harnsaures Chinin entsteht, wenn man Harnsäure und frisch gefälltes Chinin, letzteres im Ueberschusse, mit vielem Wasser längere Zeit zum Sieden erhitzt und heifs filtrirt; es krystallisirt nicht. Die Lösung trocknet zu einer weifsen, blättrigen, amorphen Masse ein.

Jodchinin, $\dot{Ch}_2I$ ($\dot{Ch}_2$, HI?), von Winkler[1]) dargestellt durch Auflösen von 4 Thln. Jodkalium und 1 Thl. chlorwasserstoffsaurem Chinin in siedendem Wasser. Die Verbindung ist nach dem Trocknen harzartig, leicht zerreiblich (ohne dabei, wie das Chinin, elektrisch zu werden) zu einem völlig weifsen, geruchlosen, luftbeständigen Pulver von äufserst bitterem Geschmack; leicht löslich in Wasser, fast in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Durch Chlor, concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure wird das Salz, unter Ausscheidung von Jod, augenblicklich zersetzt.

Moringerbsaures Chinin, $\dot{Ch} . 2 (C_{18} H_8 O_{10})$ (Laurent). Dieses von Wagner dargestellte Salz wird durch Fällen einer Lösung von moringerbsaurem Kalk mit chlorwasserstoffsaurem Chinin erhalten. Die bei 100° C. getrocknete Substanz ist nicht krystallinisch, von gelber Farbe, etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Oxalsaures βChinin, $\dot{Ch}$, HO . $C_2 O_3$, bildet perlmutterglänzende, leicht lösliche Krystalle.

* Phosphorsaures Chinin[2]), $\dot{Ch}_3$, 3 HO . $PO_5$ + 6 HO. Chinin löst sich in warmer Phosphorsäure mit grofser Schnelligkeit auf; beim Abkühlen gesteht die Flüssigkeit zu einer Masse nadelförmiger Krystalle. Aus verdünnteren Lösungen setzt sich das Salz in strahlenförmig gruppirten, seideglänzenden Nadeln ab. Die Formel des bei 100° C. getrockneten Salzes ist: $\dot{Ch}_3$, 3 HO . $PO_5$. Anderson erhielt auch ein Salz mit 12 Aeq. Wasser.

Chinin-Quecksilberchlorid, $\dot{Ch}$, H Cl + Hg Cl. Vermischt man eine alkoholische, mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung von Chinin mit einer weingeistigen Lösung von Quecksilberchlorid, so bildet sich nach einiger Zeit in der Flüssigkeit ein ziemlich reichlicher Niederschlag von körnig krystallinischer Beschaffenheit. Der Niederschlag erscheint sogleich, wenn man statt starken Alkohols verdünnten Weingeist anwendet, ist aber dann nicht so deutlich krystallinisch. Das Salz ist in kaltem Alkohol und Aether, sowie auch in Wasser sehr schwer löslich (Hinterberger).

Salpetersaures βChinin; schiefst leicht in grofsen, platten, glasglänzenden Krystallen an.

Schwefelcyanwasserstoffsaures Chinin, $\dot{Ch}$, H Cy $S_2$. Durch Fällen von schwefelsaurem Chinin mit einer Lösung von Schwe-

---

[1]) Pharmac. Centralbl. 1851. S. 145.

[2]) Annal. der Chemie und Pharmac. Bd. LXVI, S. 59.

Digitized by Google

felcyankalium erhalten in ziemlich grofsen, hellcitronengelben Krystallen. Nach Dollfus bildet die Schwefelcyanwasserstoffsäure mit Chinin zwei Salze, ein weifses und ein gelbes, harzartig zusammenbackendes, die immer mit einander krystallisiren.

Schwefelcyanwasserstoffsaures Chinin-Quecksilberchlorid, $3\,(\overset{+}{Ch}, H\,Cy\,S_2) + 4\,Hg\,Cl$. Durch Fällen der Auflösung von schwefelcyanwasserstoffsaurem Chinin mit einer Lösung von Quecksilberchlorid erhalten.

Schwefelcyanwasserstoffsaures Chinin-Quecksilbercyanid, $2\,(\overset{+}{Ch}, H\,Cy\,S_2) + Hg\,Cy$. Wie das vorige Salz, durch Fällen mit Quecksilbercyanid dargestellt.

Schwefelsaures βChinin, basisches, $\overset{+}{Ch_2}.SO_3 + 6\,HO$. Dem gewöhnlichen sehr ähnlich, nur leichter löslich in Alkohol und Wasser.

Schwefelsaures Jodchinin[1]), $C_{20}H_{12}NO_2I.SO_3 + 6\,HO$. Nach Herapath bringt man in eine mit einer durch Kältemischung gut abgekühlte Vorlage versehene tubulirte Retorte 100 Gramme reines schwefelsaures Chinin, 3 Unzen Holzessigsäure und 12 Gramme Schwefelsäurehydrat, mit etwas Wasser verdünnt, gieſst dann, nachdem die Mischung eine Temperatur von 80° C. erreicht hat, eine Lösung von 30 Grammen Jod in 1150 Grammen Alkohol zu und lässt das Gemisch eine halbe Stunde auf einander einwirken. In die Vorlage destillirt eine Flüssigkeit über, in der Retorte aber scheidet sich das Salz in Krystallen aus.

Es bildet prächtig grüne, metallglänzende Krystalle, welche sich durch Auswaschen mit Essigsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen lassen. Sie zeigen ein merkwürdiges optisches Verhalten, indem sie einen Lichtstrahl fünf Mal stärker polarisiren, als Turmalin, und dasselbe unter gewissen Winkeln der Rotation depolarisiren. — Durch Ammoniak und fixe Alkalien wird diese Verbindung leicht zersetzt. Stärke schlägt aus der Lösung in siedendem wässerigen Alkohol und in Essigsäure alles Jod nieder; nicht so aus der Lösung von Alkohol von 0,838 spec. Gew. Aus dieser Lösung erscheinen die Krystalle unverändert wieder. Leitet man durch die essigsaure Lösung derselben Schwefelwasserstoffgas, so wird das Jod in Jodwasserstoffsäure übergeführt. — Das durch Fällen mit Ammoniak aus dieser Jodverbindung wieder abgeschiedene Alkaloid giebt bei derselben Behandlung mit Jod sehr leicht die grünen jodhaltigen Krystalle wieder. Das Salz ist in Alkohol und Aether löslich, krystallisirt aber aus beiden Lösungen nur schwierig.

Ueberchlorsaures Chinin, $\overset{+}{Ch}.ClO_7 + 7\,HO$. Durch doppelte Zersetzung von schwefelsaurem Chinin mit überchlorsaurem Baryt dargestellt. Das Salz scheidet sich bei hinlänglicher Concentration in schweren, gelblichen, ölartigen Tropfen ab, welche sich bei gelindem Erwärmen wieder lösen; beim Erkalten scheidet sich dann das Salz in Krystallen aus. Die Mutterlauge giebt beim weiteren Verdampfen wieder die ölartige Modification des Salzes, welches sogleich zu Krystallen anschiefst, sobald ein fester Krystall damit in Berührung gebracht wird. Es bildet gestreifte, wenig regelmäfsige Prismen, wel-

Digitized by

che schwachen Dichroismus von Blau und Gelb zeigen. Unter einer Glocke über Schwefelsäure schmilzt es bei gewöhnlicher Temperatur zu einer klaren, spröden Masse mit sehr schönem Dichroismus von Blau und Gelb, welche, mit Wasser erwärmt, zu einem klaren Liquidum schmilzt. Auch in Alkohol ist es löslich; schmilzt bei 45° C., bei 100° C. verliert es 5 Aeq. Wasser; bei 150° C. bläht sich die Masse stark auf, wird bei 160° C. wieder fest und wasserfrei. Beim weiteren Erhitzen explodirt es sehr heftig und mit starker Flamme. Bei einer gewissen Concentration der Lösung dieses Salzes scheidet es sich nicht ölartig, sondern in Krystallen mit 2 Aeq. Wasser aus, welche sehr regelmäfsige, stark glänzende rhombische Tafeln bilden.

Unterschwefligsaures Chinin, $\dot{Ch} . S_2O_2 + HO$ (Wetherill), entsteht als flockiger, in kaltem Wasser unlöslicher Niederschlag, wenn man unterschwefligsaures Natron mit chlorwasserstoffsaurem Chinin versetzt; derselbe krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in Nadeln, welche bei 100° C., unter Verlust von Krystallwasser, zu einem stark elektrischen Pulver zerfallen.

Weinsaures Chinin, $\dot{Ch}, HO . C_4H_2O_5$. Man erhält es leicht durch Versetzen des schwefelsauren Chinins mit neutralem weinsauren Kali, wobei sich ein deutlich krystallinisches Pulver abscheidet. Dasselbe schmeckt bitter, reagirt neutral, ist im Wasser schwer löslich und schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung. Es scheint wasserfrei zu seyn (Arppe).

Löst man Chinin in Weinsäure bis zur Neutralisation auf, so erhält man nach dem Verdunsten nur eine gummiähnliche Masse; ist die Säure im Ueberschuss vorhanden, so krystallisirt aus der dicken Mutterlauge ein saures Salz, welches sehr leicht löslich ist. Die Lösung schmeckt sauer und bitter, und opalisirt blau und roth. Das Salz schmilzt beim Erhitzen, wird gelb und harzähnlich (Arppe). *Gr.*

*Chinoidin, $C_{20}H_{12}NO_2$ (Liebig). Nach den Untersuchungen Liebig's [2]) unterliegt es keinem Zweifel mehr, dass das Chinoidin eine selbstständige organische Basis ist. In seiner Zusammensetzung ist es mit dem Chinin identisch, indem es nicht blofs die nämlichen Elemente in gleichem Verhältnisse wie dieses enthält, sondern auch dasselbe Atomgewicht besitzt; beide liefern durch ihre Zersetzung gleiche Producte und sind nur der Form nach von einander verschieden, indem das Chinoidin nur als amorphe, braune, harzartige Masse bis jetzt bekannt ist. In der warmen Hand wird es biegsam, lässt sich aber in der Kälte leicht pulvern, wodurch es, wie das Chinin, sehr stark elektrisch wird. Es ist völlig unlöslich in kaltem Wasser, in heifsem Wasser löst es sich hingegen in geringer Menge und ertheilt demselben einen stark bittern Geschmack. Die weingeistige Lösung wird durch Zusatz von Wasser in harzähnlichen Flocken gefällt, welche sich in sehr verdünnten Mineralsäuren, sowie in den meisten organischen Säuren ohne Rückstand auflösen; aus diesen Auflösungen wird es aber durch Ammoniak und kohlensaure Alkalien vollständig niedergeschlagen.

---

[1]) Philosoph. Mag. [4.] Vol, 3, p. 161, und Vol. 4, p. 186; Pharmac. Centralbl. 1853. S. 9.

[2]) Annal. der Chemie und Pharmac. Bd. LVIII, S. 348.

Digitized by Google

Die Reinigung des Chinoidins von den mit demselben chemisch verbundenen harzähnlichen Farbstoffen kann durch verdünnte Schwefelsäure sehr gut bewirkt werden, indem man darauf das Ganze mit vielem Wasser verdünnt, filtrirt und mit Soda fällt. Will man absolut reines Chinoidin haben, so digerirt man mit alkoholfreiem Aether, der alle verunreinigenden Stoffe zurücklässt. Die ätherische Lösung giebt beim Verdunsten die reine Substanz, welche, zerrieben, ein gelblich weifses Pulver darstellt. Nach Winkler's Versuchen ist das Chinoidin nicht schon in den Chinarinden enthalten, sondern bildet sich erst aus den Alkaloiden bei ihrer Bereitung.

Mit starker Kalilauge destillirt, erleidet es Zersetzung, und liefert eine grofse Menge Chinoleïn.

Die Chinoidinsalze werden durch Gerbsäure gefällt; durch Platinchlorid erhält man in der chlorwasserstoffsauren Lösung einen gelben, dem Chininplatinsalz vollkommen gleichen Niederschlag.

Was die medicinische Wirksamkeit des Chinoidins betrifft, so ist dasselbe dem Chinin vollkommen an die Seite zu stellen, und wegen seines bedeutend geringeren Preises demselben sogar vorzuziehen.

*Gr.*

Chinoilin
Chinolein
Chinolin
} syn. mit Leucolin (s. d.).

*Chinon, Chinoyl; Zersetzungsproduct der Chinasäure. Von Woskresensky [1]) entdeckt, von Wöhler [2]) näher untersucht. Formel: $C_{12}H_4O_4$.

Ueber Darstellung und Eigenschaften des Chinons s. Bd. II, S. 166. — Es färbt die Haut unabwaschbar braun; wirkt, nach Wöhler und Frerichs, nicht giftig.

Von mäfsig verdünnter Salpetersäure wird das Chinon mit gelber Farbe gelöst; concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Blausäure und Oxalsäure: $C_{12}H_4O_4 + 2\,(HO\,.\,NO_5) = 4\,C_2HO_4 + 2\,H\,Cy$.

In verdünnter Salzsäure ist es ohne Zersetzung löslich, mit concentrirter Salzsäure zerfällt es zuerst in grünes Hydrochinon und braunes Chlorhydrochinon: $2\,C_{12}H_4O_4 + HCl = C_{12}H_5O_4 + C_{12}H_4ClO_4$, die sich auf Zusatz von mehr Salzsäure als farbloses Chlorhydrochinon auflösen: $C_{12}H_5O_4 + C_{12}H_4ClO_4 + HCl = 2\,C_{12}H_5ClO_4$. S. Chlorchinon im Supplem.

Chlorgas wirkt sehr heftig auf Chinon ein, es entsteht ein Gemenge von chlorhaltigen Producten, unter denen sich gelbes Trichlorhydrochinon (Chlorchinoyl; Woskresensky) befindet. S. unter Chlorchinon im Suppl. — Mit Salzsäure und chlorsaurem Kali erhitzt, geht das Chinon, nach Hofmann, vollständig in Chloranil über: $C_{12}H_4O_4 + 8\,Cl = C_{12}Cl_4O_4 + 4\,HCl$. Vermischt man aber eine siedend gesättigte, wässerige Lösung mit chlorsaurem Kali und dann mit Salzsäure in ganz kleinen Portionen, und erhitzt von Zeit zu Zeit bis nahe zum Kochen, so scheidet sich eine ölartige, später gewöhnlich krystallinisch erstarrende Verbindung ab, und aus der abgegossenen Lösung schiefsen während des Erkaltens gelbe, nadelförmige Krystalle an, die dem Chlor-

[1]) Annal. der Pharmac. XXVII, 268. Journ. für prakt. Chemie. XVIII, 419 und XXXIV, 252.

[2]) Annal. der Chemie und Pharm. LI, 145. LXV, 349 und LXIX, 294.

Digitized by Google

chinon ähnlich sind. (Staedeler erhielt von 0,0445 Grammen der Verbindung 0,072 Grammen Chlorsilber = 40 Proc. Chlor). Der Bildung von Chloranil geht demnach die Bildung chlorärmerer Substitutionsproducte voraus.

Königswasser verwandelt das Chinon ebenfalls in Chloranil.

Wird Chinon mit schwacher Kalilauge erwärmt, so entsteht eine lebhaft dunkelgrüne Lösung, die aus der Luft rasch Sauerstoff aufnimmt und dadurch braun, später fast schwarz wird. Salzsäure fällt aus der schwarz gewordenen Lösung einen schwarzen, voluminösen, huminartigen Niederschlag — Chinonsäure nach Woskresensky — der sich wenig in Wasser und Weingeist auflöst. Einige Chemiker halten dieses Zersetzungsproduct mit der Melansäure (s. salicylige Säure; Verwandlung durch Sauerstoff) für identisch, was aber keineswegs durch Versuche nachgewiesen ist. Woskresensky berechnet aus seinen Analysen für die Chinonsäure die Formel: $C_{24}H_8O_{13}$; es ist aber wahrscheinlich, dass ein nicht vollständig oxydirtes Product analysirt worden ist, und dass die Zusammensetzung der Chinonsäure durch die Formel $C_{12}H_4O_6 = HO . C_{12}H_3O_5$ ausgedrückt werden muss. — Nach Wöhler wird die wässerige Lösung des Chinons an der Luft nach und nach ganz dunkel, und zuletzt scheidet sich eine braune, huminartige Substanz ab, die wahrscheinlich von der Chinasäure nicht verschieden ist: $C_{12}H_4O_4 + 2\,O = HO . C_{12}H_3O_5$.

Ammoniak verwandelt das Chinon in Chinonamid: $NH_2 . C_{12}H_3O_3$; ($C_{12}H_4O_4 + NH_3 = NH_2 . C_{12}H_3O_3 + aq$). Man erhält es, nach Woskresensky, wenn ein Strom von trockenem Ammoniakgas in eine mit Chinon gefüllte gläserne Röhre geleitet wird. Nach wenigen Augenblicken verwandelt es sich, unter Abscheidung von Wasser, in eine smaragdgrüne, krystallinische Masse, die von Wasser rasch zersetzt wird und sich mit tiefbrauner Farbe darin auflöst.

Schweflige Säure verwandelt das Chinon in farbloses Hydrochinon: $C_{12}H_4O_4 + 2\,SO_2 + 2\,HO = C_{12}H_6O_4 + 2\,SO_3$. Wird zu einer concentrirten Chinonlösung schweflige Säure in geringer Menge gesetzt, so entsteht grünes Hydrochinon: $C_{12}H_4O_4 + SO_2 + HO = C_{12}H_5O_4 + SO_3$; s. Bd. III, S. 948. Trockenes, schwefelsaures Gas wirkt, nach Wöhler, nicht auf Chinon ein; ebensowenig Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff und Blausäure. — Jodwasserstoff und Tellurwasserstoff verwandeln es, unter Abscheidung von Jod oder Tellur, in farbloses Hydrochinon.

Wird Schwefelwasserstoff in eine wässerige Chinonlösung geleitet, so zersetzen sich 2 Aeq. Schwefelwasserstoff und 2 Aeq. Chinon in der Weise, dass sich ein Gemenge von braunem Sulfohydrochinon und grünem Hydrochinon abscheidet: $2\,C_{12}H_4O_4 + 2\,HS = C_{12}H_5S_2O_4 + C_{12}H_5O_4$, die durch Behandlung mit Weingeist, wiewohl schwierig, von einander getrennt werden können. Durch weitere Einwirkung von Schwefelwasserstoff bildet sich gelbes Sulfohydrochinon, unter Abscheidung von Schwefel: $C_{12}H_5S_2O_4 + C_{12}H_5O_4 + HS = 2\,C_{12}H_6SO_4 + 2\,S$, das beim Verdunsten der weingeistigen Lösung als gelbliche, krystallinische Masse zurückbleibt. S. Sulfohydrochinon. *Str.*

Chinonamid. Zersetzungsproduct des Chinons durch Ammoniak; s. Chinon oben.

Digitized by Google

**Chinonsäure.** Zersetzungsproduct des Chinons durch Sauerstoff bei Gegenwart von Kali; s. Chinon S. 792.

**Chinovabitter, syn. mit Chinovasäure.**

**Chinovagerbsäure.** Formel: $2\,(HO.C_{14}H_8O_7) + HO$ und $HO.C_{14}H_8O_7$, bei + 100° getrocknet.

Diese Säure findet sich in einer der falschen Chinarinden, nämlich in der *China nova* (*Surinamensis?*), vielleicht auch in anderen Chinarinden. Sie entspricht der Chinagerbsäure der ächten Chinarinden und zeigt in ihrem Verhalten eine unverkennbare Aehnlichkeit mit derselben. Mit der Kaffeegerbsäure hat sie gleiche Zusammensetzung.

Man erhält die Chinovagerbsäure, nach Hlasiwetz[1]) auf folgende Art: ein Decoct der Rinde, welches neben der Gerbsäure Chinovaroth, Chinasäure, Chinovasäure, Gummi und Mineralsalze enthält, wird mit Bleizuckerlösung versetzt und der dadurch entstehende Niederschlag, worin phosphorsaures und schwefelsaures Bleioxyd, entfernt. Man theilt darauf die Flüssigkeit in drei gleiche Theile und fällt das eine Drittel vollständig mit basisch essigsaurem Bleioxyd aus. Dann werden die beiden anderen Theile hinzugefügt, worauf ein hellbrauner Niederschlag entsteht, welcher Chinovasäure, noch etwas Chinovaroth und ein wenig Gerbsäure enthält. Nachdem auch dieser Niederschlag abfiltrirt ist, bekommt man aus dem Filtrate durch neuen Zusatz von Bleiessig einen isabellfarbenen Niederschlag von chinovagerbsaurem Bleioxyd. Dieser wird ausgewaschen, unter Wasser mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt und letzteres aus der Flüssigkeit durch Erwärmen und Zusatz von überschüssiger Bleizuckerlösung entfernt, wodurch nur wenig von der Säure gefällt wird. Alkohol schlägt hierauf ein Bleisalz nieder, welches mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit dampft man in einer tubulirten Retorte unter fortwährendem Zuleiten von Kohlensäure zur Trockne ab. Die Säure stellt so eine durchsichtige, bernsteingelbe, spröde Masse dar, welche sich leicht zu einem hellen Pulver zerreiben lässt, in Alkohol und Wasser vollkommen löslich, in Aether hingegen unlöslich ist. Die wässerige Lösung wird selbst bei grofser Verdünnung von Eisenchlorid schön dunkelgrün, von Ammoniak und den übrigen Alkalien, unter Sauerstoffaufnahme, braun gefärbt. Verdünnte Säuren scheinen im Kochen keine Veränderung zu bewirken; Leimlösung und Brechweinstein giebt damit keinen Niederschlag, Silber- und Gold-Salze werden davon reducirt. Hlasiwetz hat mehrere Bleisalze der Chinovagerbsäure analysirt. Sie entsprechen folgenden Formeln:

1stes Salz = $10\,(C_{14}H_8O_7) + 11\,PbO$.
2tes „ = $2\,(C_{14}H_8O_7 . PbO) + PbO.HO$.
3tes „ = $4\,(C_{14}H_8O_7) + 5\,PbO$.

Mit Kupferoxyd geht die Chinovagerbsäure keine Verbindung ein, ohne sich zu verändern. Eine Auflösung derselben wird von essigsaurem Kupferoxyd oder von Kupferoxydhydrat sogleich dunkelbraun grün gefärbt. Starker Alkohol schlägt dann eine schmutziggrüne Verbindung nieder, welche Kupferoxydul und eine andere Säure enthält.

[1]) Annal. der Chemie und Pharm. Bd. 79. S. 130 ff.

Digitized by Google

Hlasiwetz hat zwei solcher Verbindungen analysirt. Sie entsprechen der Formel:

1ste Verbindung: $4\,(C_{14}H_7O_8.HO) + (Cu_2O.HO) + HO.$
2te Verbindung: $2\,(C_{14}H_7O_8.HO) + (Cu_2O.HO.$

*Wp.*

* Chinovasäure — Chinovabitter, Chinovin, Esenbeckin, Chiococcasäure?, *Acide kinovique.* — Formel: $C_{38}H_{30}O_{10}$ (Schnedermann).

Die Chinovasäure wurde von Pelletier und Caventou [1]) in der *China nova* aufgefunden und als *Acide kinouique* beschrieben. Später fand Winkler [2]) in verschiedenen Chinarinden, unter denen sich ebenfalls die *China nova* befand, einen bitteren Stoff, den er Chinovabitter nannte. Buchner d. J. [3]) suchte die Zusammensetzung desselben zu bestimmen, und fand sie übereinstimmend mit der des Smilacin, was aber durch Analysen von Petersen [4]) widerlegt wurde. Schnedermann [5]), der zuerst die Chinovasäure einer genaueren Untersuchung unterwarf, wies ihre Identität mit Winkler's Chinovabitter nach, und Winkler legte dar, dass auch das von Buchner d. Aelt. [6]) in der Rinde von *Esenbeckia febrifuga* aufgefundene Esenbeckin nichts anderes als Chinovasäure sey. Bei einer Untersuchung der Wurzel von *Chiococca racemosa* fanden Rochleder und Hlasiwetz [7]), dass die Caincasäure (s. d. im Supplem.) beim Erhitzen mit verdünnten Säuren und Alkalien in Zucker und in eine neue Säure zerfalle, die sie Chiococcasäure nannten, von der aber Hlasiwetz [8]) bei einer darauf folgenden Untersuchung der *China nova* nachzuweisen suchte, dass sie von der Chinovasäure nicht verschieden sey. R. Schwarz [9]) hat dieselbe Säure in der Königschinarinde aufgefunden, und dadurch die Angabe Winkler's, dass die Chinovasäure auch in ächten Chinarinden vorkomme, bestätigt. Nach Winkler [10]) findet sie sich auch im Mutterkorn neben Ameisensäure und einer flüchtigen Base, die er für Propylamin hält.

Zur Darstellung der Chinovasäure eignet sich die Königschinarinde ebensogut wie die *China nova.* Man zieht das gröbliche Pulver einmal mit Wasser aus (welches Gerbsäure, etwas Chinovaroth und eine geringe Menge Chinovasäure aufnimmt), kocht den Rückstand mit Kalkmilch, presst die Flüssigkeit ab, und übersättigt mit Salzsäure, wodurch Chinovasäure in braunen Flocken gefällt wird. Zur Reinigung löst man die Säure von Neuem in Kalkmilch oder in Ammoniak, entfärbt die filtrirte und darauf schwach angesäuerte Lösung mit Thierkohle, fällt mit Salzsäure und verfährt so oft in gleicher Weise, bis der gallertartige Niederschlag rein weifs erscheint. Nach Schnedermann enthält die

---

[1]) Journ. de Pharm. VII, 112.
[2]) Buchn. Repert. LI, 193.
[3]) Annal. der Pharmac. XVII, 161.
[4]) Ebendas. XVII, 164.
[5]) Ebendas. XLV, 277.
[6]) Buchn. Repert. XXXI, 381 und XXXVII, 1.
[7]) Wien. Akad. Ber. 1850. Juni, 6. Journ. f. prakt. Chem. LI, 415.
[8]) Wien. Akad. Ber. 1851. März, 265. Annal. der Chem. u. Pharm. LXXIX, 129.
[9]) Wien. Akad Ber. 1851. Juli, 247. Journ. f. prakt. Chem. LVI, 76.
[10]) Pharm. Centralbl. 1851, 703, und 1852, 432.

so gereinigte Säure noch eine Substanz beigemengt, die ihr die Eigenschaft ertheilt, bei Behandlung mit schwachem Weingeist in gelinder Wärme zu einer zähen, halbflüssigen Masse zusammenzugehen, die sich in starkem Alkohol leicht auflöst. Um sie davon zu befreien, zog Schnedermann die Säure mit 60 bis 62 Proc. Weingeist in gelinder Wärme aus und fällte die filtrirte Lösung mit siedendem Wasser.

Die Chinovasäure bildet gummiähnliche Stücke und nach dem Zerreiben ein blendend weifses Pulver von intensiv bitterem Geschmack. Sie ist im Wasser fast ganz unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen löst sie sich beim gelinden Erwärmen leicht auf und wird aus diesen Auflösungen durch Wasser in voluminösen Flocken gefällt. Aus keiner Auflösung gelingt es, sie krystallisirt zu erhalten.

Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit rother Farbe aufgenommen. Beim Erhitzen auf Platinblech entwickelt sie einen weihrauchähnlichen Geruch und verbrennt mit Flamme. Bei der trockenen Destillation erscheint zuerst ein dünnflüssiges, trübes, sauer reagirendes Liquidum, welches etwas brenzlich riecht. Dasselbe ist mit Wasser leicht mischbar, reducirt mit Leichtigkeit salpetersaures Silber- und Quecksilberoxyd wie Aldehyd, und giebt mit Kalilauge ein braunes Harz unter Verbreitung eines Zimmtgeruchs. Bleioxyd wird darin aufgelöst. Bei fernerem Erhitzen der Säure erscheint ein schwerflüssiges, klares, bernsteingelbes Liquidum, welches im Retortenhalse erstarrt und nach dem Erkalten dem Colophon nicht unähnlich ist. Nachdem diese harzartige Substanz durch Auflösen in Alkohol, Verdunsten der Lösung und Schmelzen im Wasserbade gereinigt worden ist, hat sie folgende Zusammensetzung: $C_{34} H_{26} O$.

Bei der Destillation der Chinovasäure mit Kalk erhält man zuerst Wasser, dann einen gelben, ölartigen Körper, zuletzt ein braunes Harz, welches in dem Oel etwas löslich ist. Beide lassen sich durch Destillation mit Wasser trennen. Das Oel ist wahrscheinlich Metaceton. Von oxydirenden Substanzen wird die Chinovasäure bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht angegriffen. Heifse Salpetersäure bildet daraus nach längerer Einwirkung eine Substanz, welche sich durch Zusatz von Wasser in weifsen Flocken abscheidet. Nachdem dieselbe durch Waschen von anhängender Salpetersäure befreit worden ist, löst Alkohol davon einen Theil auf, ein anderer bleibt als schneeweifses, körniges Pulver zurück. Die Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein lichtgelbes Harz. Keines dieser Producte enthält Stickstoff, beim Erhitzen verbrennen sie mit Flamme und Verbreitung eines Geruchs nach Weihrauch. Das Harz hat die Zusammensetzung $C_{20} H_{18} O_8$, das Pulver $C_{24} H_{15} O_{11}$.

Die Chinovasäure löst sich leicht in den Alkalien und Hydraten der alkalischen Erden und giebt damit durchgehends amorphe Verbindungen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, sehr bitter schmecken und schwach alkalisch reagiren. Das Talkerdesalz hat ein auffallend fettähnliches Ansehen, weshalb Pellétier und Caventou die Chinovasäure mit einer fetten Säure verglichen. Diese Salze werden sämmtlich schon durch Kohlensäure vollständig zersetzt, wobei sich die Säure in weifsen Flocken ausscheidet. Ihre Lösungen geben mit den meisten Metallsalzen Niederschläge, die aber schwer von constanter Zusammensetzung zu erhalten sind. Schnedermann stellte ein Kupfersalz dar durch Vermischen von Chinovasäure mit essigsaurem

Digitized by Google

Kupferoxyd, beide in Alkohol gelöst. Bei + 100° getrocknet, hatte es die Zusammensetzung $CuO . C_{38} H_{29} O_9$. Essigsaures Bleioxyd giebt auf gleiche Weise einen geringen Niederschlag, wahrscheinlich von chinovasaurem Bleioxyd, bald nachher aber entsteht ein gallertähnlicher Niederschlag, welcher aus chinovasaurem und essigsaurem Bleioxyd besteht. *Wp.*

## Chinoyl syn. mit Chinon, s. d.

## Chiococcasäure s. Caincasäure.

*Chlor. Atomgewicht = 221,64. Aequivalent = 443,28. Zur Darstellung des Chlors im Grofsen sind verschiedene Methoden angegeben worden. Nach Oxland[1]) entwickelt man Salzsäuregas aus Kochsalz mit Schwefelsäure, trocknet dasselbe, indem man es durch ein mit Ziegelsteinen gefülltes Gefäfs leitet, über welche beständig concentrirte Schwefelsäure fliefst und lässt dann 1 Vol. des trockenen Gases, mit 2 Vol. atmosphärischer Luft gemischt, durch ein glühendes Rohr streichen. Das hier sich bildende Chlor befreit man von beigemengter Salzsäure, welche der Zersetzung entging, indem man die Gase durch Wasser leitet, welches die Salzsäure zurückhält.

Dunlop zersetzt ein Gemisch von Natronsalpeter und Kochsalz mit Schwefelsäure. Es entwickelt sich Salzsäure, Stickstoffoxyd und Chlor. Dieses Gasgemenge wird zunächst durch einen mit concentrirter Schwefelsäure versehenen Ballon geleitet, worin das Stickstoffoxyd zurückbleibt, dann durch Wasser, welches die Salzsäure aufnimmt; das Chlor entweicht. Die mit dem Stickstoffoxyd imprägnirte Schwefelsäure wird wieder zur Bereitung von Salpetersäure benutzt, indem man nach gehöriger Verdünnung das Stickstoffoxyd austreibt und dasselbe mit atmosphärischer Luft und Wasserdampf in einen Condensator treten lässt, wo sich Salpetersäure erzeugt.

Schaffhäutl beobachtete die Entwickelung von Chlor beim Glühen eines Gemenges von schwefelsaurem Eisenoxyd mit Chlornatrium unter Zutritt der Luft. Der Rückstand war Eisenoxyd und schwefelsaures Natron. Hier oxydirt sich das Kochsalz auf Kosten des Eisenoxyds. In der ersten Hälfte des Processes entsteht Eisenoxydul, und das Chlornatrium geht zum Theil in schwefelsaures Natron über. Dann tritt ein Stillstand ein, der erst durch stärkere Hitze wieder gehoben wird, wobei sich, unter erneuerter Chlorentwickelung, eine andere Portion schwefelsaures Natron und metallisches Eisen bildet, welches letztere jedoch in dem Maasse, als es entsteht, unter dem Zutritt der Luft wieder in Eisenoxyd übergeht.

Nach Maumené erhält man ein Gemisch von Chlor und Stickgas durch Erhitzen eines Gemenges von 75 Thln. salpetersaurem Ammoniak, 25 Thln. Salmiak und 400 Thln. Quarzsand: $2 (NH_4 O . NO_5) + NH_4 Cl = 5 N + Cl + 12 HO$. Der Zusatz von Sand ist nöthig, um eine Explosion zu verhüten.

Mohr empfiehlt bei der gewöhnlichen Bereitung von Chlorgas aus Braunstein und Salzsäure folgendes Verfahren. Man füllt einen Kolben bis in den Hals hinein mit Braunstein in erbsengrossen Stücken und giefst alsdann auf 1 Pfd. desselben etwa 2 — 3 Unzen rohe concentrirte

[1]) Chem. Gaz. 1845. N. 72, p. 439.

Digitized by Google

Salzsäure hinzu. Die Gasentwickelung beginnt schon in der Kälte und geht bei ganz gelinder Wärme sehr regelmäfsig fort. Man hat hier kein Uebersteigen zu fürchten, auch ist ein Abdunsten von Salzsäure nicht möglich, da dasselbe beim Hindurchstreichen durch den Braunstein Gelegenheit genug hat, sich in Chlor zu verwandeln. Ferner hat man für das Gefäfs nichts zu fürchten. Ist die Gasentwickelung zu Ende, so stürzt man den Kolben über einem engen Glastrichter um, lässt, ohne den Braunstein auszuschütten, ablaufen, und bewahrt ihn dann so bis zum ferneren Gebrauche auf.

Draper hat darauf aufmerksam gemacht, dass Chlor, welches in einem Glasgefäfse dem Sonnenlichte ausgesetzt gewesen, auch schon im Dunkeln sich mit Wasserstoff verbindet, und dass die Zersetzung des Chlorwassers, welche dadurch eingeleitet worden ist, dass man die damit gefüllten Gefässe dem Sonnenlichte, besonders dem blauen Strahle desselben ausgesetzt hat, sich im Dunkeln fortsetzt, während ein im Dunkeln bereitetes und aufbewahrtes Chlorwasser gar keinen Sauerstoff entwickelt. Es unterscheidet demnach zwei allotropische Zustände des Chlors, einen activen und passiven. *Wp.*

*Chloracetyloxyd s. Acetyloxybichlorid, S. 9.

*Chloracetylsäure s. Monochloracetylsäure, S. 12, und Trichloracetylsäure, S. 20.

*Chloräther I. vergl. Kohlenwasserstoffe, Bd. IV. S. 553.

*Chloräther II. s. Acetyloxybichlorid, S. 9.

*Chloräthyl s. Aethylchlorür, S. 70.

*Chloral (Bd. II. S. 184). Aufser durch Einwirkung von trockenem Chlorgas auf absoluten Alkohol wird das Chloral, nach Städeler [1]), durch Destillation von Stärke, Zucker oder Milchsäure mit Braunstein und Salzsäure oder mit Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure erhalten.

Zur Darstellung des Chlorals aus Stärke ist das folgende Verfahren am geeignetsten: 1 Thl. Stärke wird mit 7 Thln. roher concentrirter Salzsäure, die mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, gelinde erwärmt, bis die anfangs kleisterartige Masse flüssig geworden ist. Nach dem Erkalten werden 3 Thle. Braunstein zugesetzt und die Mischung rasch zum Sieden erhitzt. Unter 100° wirkt das Chlor wenig auf Stärke ein; ist diese Temperatur aber erreicht, so entsteht eine stürmische Kohlensäureentwickelung, ganz ähnlich wie bei der Bereitung der Ameisensäure aus Stärke, Braunstein und Schwefelsäure. Das Feuer muss deshalb rasch entfernt werden, sobald die Kohlensäureentwickelung beginnt, später unterstützt man wiederum die Einwirkung des Chlors durch Erhitzen. Während der Destillation fügt

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. LXI, 101. LXIX, 333.

Digitized by Google

man von Zeit zu Zeit dem Inhalt des Kolbens etwas Salzsäure zu, und fängt das Destillat auf, so lange sich, auf Zusatz von Kali, der Geruch von Chloroform zu erkennen giebt.

Das Destillat enthält Chloral (Acetylchloral), Propylchloral, Ameisensäure und einen gelben ölartigen Körper, der ein chlorhaltiges Substitutionsproduct des Furfurols zu seyn scheint. Man sättigt die freie Ameisensäure mit kohlensaurem Natron oder mit Kreide und rectificirt wiederholt über wenig Chlorcalcium. Der erste Theil des Destillats enthält viel Propylchloral, das sich gemeinschaftlich mit dem ölartigen Körper in schweren, gelben Tropfen abscheidet. Man wechselt die Vorlage, sobald keine Oeltropfen mehr übergehen und setzt die Destillation so lange fort, bis durch die Reaction mit Kali kein Chloral mehr nachweisbar ist. Der von den Oeltropfen[1]) abgegossene wässerige Theil des Destillats wird mit dem später Uebergegangenen vereinigt, und die Rectification in gleicher Weise mehrere Male wiederholt.

Das möglichst concentrirte, und vom Oel befreite Destillat wird endlich mit einer gröfseren Menge Chlorcalcium vermischt und aus einem Oelbade rectificirt. Man hält die Temperatur so lange auf 120°, als noch Chloralhydrat in farblosen, bald erstarrenden Tropfen übergeht, dann erhöht man sie langsam auf 150 — 160°, wobei noch viel Chloralhydrat erhalten wird, aber gemengt mit Propylchloral und dem gelben, ölartigen Körper. Durch Schütteln und Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird dieser letztere zerstört, während Chloral und Propylchloral sich als wasserhelle Schicht abscheiden. Man hebt sie ab, trennt Chloral und Propylchloral durch fractionirte Destillation (das erstere siedet bei 94°, das letztere gegen 200°), und befreit das Chloral von anhängender Salzsäure durch Rectification über etwas wasserfreier Kalkerde.

Wird Chloralhydrat längere Zeit der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure ausgesetzt, so zerfällt es in Salzsäure, Wasser und Chloralid; s. d. im Supplem.

Die Ansicht, dass das Chloral als Acetyloxydhydrat (Aldehyd) zu betrachten sey, in welchem die Wasserstoff-Aequivalente des Radicals durch Chlor ersetzt sind, findet eine wichtige Stütze darin, dass das Chloral, ganz ähnlich dem Aldehyd, nach kurzer Zeit in eine metamere Verbindung, in unlösliches Chloral übergeht. Nach übereinstimmenden Versuchen von Regnault[2]) und Staedeler[3]) ist die Zusammensetzung desselben nicht von der des Chlorals verschieden. Zu Liebig's und Dumas' Analysen (s. Bd. II. S. 186) war ein unlösliches Chloral angewandt worden, welches sich bei der Abscheidung des Chlorals aus dem Hydrat durch Schwefelsäure gebildet hatte; es unterliegt

---

[1]) Um das Propylchloral: $C_6HCl_5O_2$, von dem noch nicht näher bekannten ölartigen Körper zu trennen, wird derselbe wiederholt mit eiskaltem Wasser geschüttelt, die kalt gesättigte Lösung abgegossen und erhitzt, worauf sich Propylchloral in schwach gelblichen, schweren Tropfen abscheidet. Werden diese mit wenig Wasser übergossen, einer Temperatur von 0° ausgesetzt, so krystallisirt eine Verbindung von Propylchloral mit 8 Aeq. Wasser in farblosen rhombischen Tafeln, die durch Pressen zwischen kaltem Filtrirpapier von anhängendem gelben Oel befreit werden kann.

[2]) Annal. de Chim. et de Phys. [3.] LXXI, 409.

[3]) Annal der Chem. u. Pharm. LXI, 118.

Digitized by Google

deshalb keinem Zweifel, dass die gefundene Abweichung in der Zusammensetzung in einer Beimischung von Chloralid seinen Grund hat, wodurch der Kohlenstoffgehalt erhöht und der Chlorgehalt geringer werden musste. *Str.*

*Chloraldehyden s. Acetylchlorid Bd. II. S. 9 und Kohlenwasserstoffe Bd. IV. S. 552.

Chloralid, Chloralise. Zersetzungsproduct des Chlorals; von Staedeler [1]) entdeckt. Formel: $C_8 H\ddot{C}l_5 O_4$.

Wird Chloralhydrat mit dem mehrfachen Volumen concentrirter Schwefelsäure zusammengeschüttelt, und die Mischung einige Zeit gelinde erwärmt, so entwickelt sich salzsaures Gas, und die farblos gebliebene Schwefelsäure findet man nicht selten mit kleinen, nadelförmigen Krystallen angefüllt. Um das Chloralid in gröfserer Menge darzustellen, wird Chloralhydrat mit dem 4 — 6fachen Volumen concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt, häufig geschüttelt und dann bei 120 — 130° der Destillation unterworfen, so lange noch unverändertes Chloral übergeht. Dieses letztere verwandelt man durch Zusatz von etwas Wasser wiederum in Hydrat, gieſst es in die Retorte zurück, und wiederholt die Destillation so oft in gleicher Weise, bis der gröfste Theil des Chlorals zersetzt ist.

Die Schwefelsäure findet man mit einer farblosen, ölartigen Schicht bedeckt, die sich beim Erkalten in eine weifse, krystallinische Kruste verwandelt. Man durchstöfst sie, gieſst die Schwefelsäure ab, und wäscht so lange mit kaltem Wasser, bis Lackmus nicht mehr geröthet wird. Die Krystalle werden durch Pressen zwischen Papier getrocknet, in Aether gelöst und die Lösung mit $^1/_3$ Vol. Alkohol vermischt; worauf das Chloralid beim Verdunsten des Aethers in wohlausgebildeten Krystallen anschieſst. Um es von einem anhängenden ölartigen Körper zu befreien, muss es einige Male aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umkrystallisirt werden. Aus der Mutterlauge lässt sich noch ein Theil Chloralid gewinnen, das auf gleiche Weise gereinigt werden muss. — Aus 2 Aeq. Chloral entstehen durch Einwirkung von Schwefelsäure 1 Aeq. Chloralid und 1 Aeq. Chlorwasserstoff: $2\ C_4 H\ddot{C}l_3 O_2 = C_8 H\ddot{C}l_5 O_4 + H\ddot{C}l$.

Das Chloralid ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leicht in kochendem Alkohol und in Aether. Von concentrirter Schwefelsäure wird es weder aufgelöst noch verändert. Aus der heifs gesättigten weingeistigen Lösung scheidet es sich in sehr zarten, weifsen Krystallen ab, aus einer Mischung von Alkohol und Aether krystallisirt es in sternförmig gruppirten, viertelzölligen, rechtwinkligen Prismen mit schiefer Endfläche, und meist mit Abstumpfung der schiefen Endkanten. Die Krystalle gehören dem monoklinometrischen Systeme an, sie sind wasserhell, glasglänzend und zeigen einen ausgezeichneten Blätterdurchgang, parallel den prismatischen Flächen. Zwischen 112 — 114° schmilzt das Chloralid zu einer ölartigen Flüssigkeit, und entwickelt dabei einen, dem Chloral ähnlichen Geruch; zwischen 105 und 106° geht es wieder in den krystallinischen Zustand über; es sie-

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie. LXI, 104. Journal für prakt. Chemie. LI, 242.

Digitized by Google

det bei etwa 200° und verbrennt mit grün gesäumter, stark leuchtender Flamme. Die Krystalle sind wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser fast geschmacklos, die weingeistige und ätherische Lösung hat einen brennend aromatischen Geschmack. Mit wässeriger Kalilauge zerfällt das Chloralid in Chloroform, ameisensaures Kali und Chlorkalium: $C_8 HCl_5 O_4 + 5 KO + 3 HO = C_2 HCl_3 + 3 (KO . C_2 HO_3) + 2 KCl$; mit weingeistiger Kalilösung liefert es Chlorkalium und ameisensaures Kali: $C_8 HCl_5 O_4 + 9 KO + 3 HO = 5 KCl + 4 (KO . C_2 HO_3)$.

*Str.*

## Chloralis, Chloraloilol, s. Aloe, S. 131.

## *Chlorameisenäther s. ameisensaures Aethyloxyd, S 149.

*Chloranil. Aufser durch vollständige Zersetzung der heifsen weingeistigen Chlorisatin- und Bichlorisatinlösung durch Chlor (s. Bd. II. S. 192) kann das Chloranil durch Einwirkung von Chlor oder chloriger Säure auf die meisten der Salicylgruppe angehörigen Verbindungen erhalten werden. Es entsteht, wenn Salicylsaure, salicylige Säure, Nitrosalycilsäure, Anthranilsäure, Phenylsäure, Pikrinsalpetersäure, Chinasäure, Chinon, Salicin, Isatin oder Anilin mit Salzsäure und chlorsaurem Kali erhitzt werden, während die Benzoesäure und deren verwandte Verbindungen, sowie Phloridzin, Coumarin und Zimmtsäure, bei gleicher Behandlung, kein Chloranil geben. Unter den der Salicingruppe angehörigen Verbindungen liefert, nach Hofmann, der Indigo bei Zersetzung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali nur Spuren, das Saliretin kein Chloranil.

Mit der Untersuchung des Chloranils haben sich aufser Erdmann[1]) hauptsächlich Hofmann[2]), Laurent[3]) und Städeler[4]) beschäftigt. Erdmann stellte dafür die Formel: $C_6 Cl_2 O_2$ auf; Städeler, der es durch Destillation der Chinasäure mit einer Mischung von Braunstein. Kochsalz und Schwefelsäure neben Chlorchinon, Bichlorchinon und Trichlorchinon erhielt (vergl. unten Chlorchinon), nimmt das Aton.-gewicht doppelt so grofs an und giebt ihm die Formel: $C_{12} Cl_4 O_4$. Er betrachtet es als Chinon, in welchem sämmtliche Wasserstoff-Aequivalente durch Chlor vertreten sind.

Zur Darstellung des Chloranils eignet sich, nach Hofmann, am besten das Salicin. Salicin und chlorsaures Kali werden in kochendem Wasser gelöst und der Lösung nach und nach Salzsäure in kleinen Portionen zugesetzt. Die Mischung färbt sich zuerst tief orangeroth; bei weiterem Zusatz von Salzsäure wird die Farbe heller, und während eine heftige Kohlensäureentwickelung eintritt, bedeckt sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit einer dichten Schicht kleiner, schwefelgelber Chloranilkrystalle, die etwa 30 Proc. vom Gewicht des angewandten Salicins betragen. Es wird durch Sublimation oder durch Krystallisation aus siedend gesättigter weingeistiger Lösung gereinigt. — Um das

---

[1]) Journal für prakt. Chem. XXII, 279.
[2]) Annalen der Chemie und Pharmac. XLVII, 66, und LII, 55.
[3]) Comptes rendus. XIX, 316, und Revue scientif. et industr. XIX, 144.
[4]) Annalen der Chemie und Pharmac. LXIX, 300.

Digitized by Google

Chloranil aus Phenylsäure (Carbolsäure) zu bereiten, vermischt man dieselbe in einer Schale mit concentrirter Salzsäure und trägt in das Gemisch chlorsaures Kali in kleinen Portionen ein. Die Phenylsäure verdickt sich und nimmt eine rothbraune Farbe an. Nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber ist, erwärmt man gelinde und anhaltend, bis sämmtliche Phenylsäure in gelbes, krystallinisches Chloranil verwandelt ist.

Das Chloranil ist unlöslich in Wasser und in kaltem Weingeist, von Aether und siedendem Weingeist wird es gelöst. Es krystallisirt in blassgelben, glänzenden Schuppen, die bei 150° zu verdampfen anfangen und bei 210 — 220° rasch in zarten, irisirenden Blättchen sublimiren, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Wird eine gröfsere Menge Chloranil schnell erhitzt, so schmilzt es, wird dunkelbraun, geräth ins Kochen und erleidet eine partielle Zersetzung. Concentrirte Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser und Chlorkalklösung verändern selbst beim Kochen das Chloranil nicht. Die weingeistige Lösung wirkt nicht auf Pflanzenfarben.

Wässerige schweflige Säure verwandelt das Chloranil bei Siedhitze in Chlorhydroanil: $C_{12}Cl_4O_4 + 2SO_2 + 2HO = C_{12}H_2Cl_4O_4 + 2SO_3$. (S. unten S. 808.)

Verdünnte Kalilauge färbt die Chloranilkrystalle zuerst grünlichschwarz und löst sie beim gelinden Erwärmen mit dunkler Purpurfarbe. Die Lösung enthält chloranilsaures Kali ($C_{12}Cl_4O_4 + 4KO = 2KO . C_{12}Cl_2O_6 + 2KCl$), das sich beim Erkalten als gewässertes Salz: $2KO . C_{12}Cl_2O_6 + 2$ aq., in bräunlich purpurnen, glänzenden Prismen abscheidet. Aus der Lösung des Kalisalzes scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure die zweibasische Chloranilsäure: $2HO . C_{12}Cl_2O_6 + 2$ aq., in röthlichweifsen, glimmerartig glänzenden Schuppen ab, die, auf einem Filtrum gesammelt, mennigroth erscheinen. Saure Salze der Chloranilsäure darzustellen, ist noch nicht versucht worden. (S. Chloranilsäure Bd. II. S. 194.)

Wässeriges Ammoniak löst das Chloranil in gelinder Wärme mit blutrother Farbe; die Lösung enthält chloranilamsaures Ammoniumoxyd (Chloranilammon): $C_{12}Cl_4O_4 + 4NH_3 + 2HO = NH_4O . C_{12}Cl_2O_5, NH_2 + 2NH_4Cl$. Wird die warm gesättigte Lösung mit Salzsäure vermischt, so krystallisirt beim Erkalten Chloranilamsäure (Chloranilam): $HO . C_{12}Cl_2O_5, NH_2$ mit 5 At. Wasser. (Vgl. Chloranilam und Chloranilammon Bd. II. S. 193.) — Weingeistige Ammoniaklösung verwandelt das Chloranil beim Erwärmen, nach Laurent, gröfstentheils in Chloranilamid: $C_{12}Cl_4O_4 + 4NH_3 = 2NH_2, C_{12}Cl_2O_4 + 2NH_4Cl$, das als dunkelcarmoisinrothes Pulver ungelöst bleibt; je nach dem Wassergehalte des Weingeistes bildet sich gleichzeitig mehr oder weniger chloranilamsaures Ammoniumoxyd, das sich mit rothbrauner Farbe in Weingeist auflöst. (S. unten Chloranilamid).

Ueber die Verwandlung des Chloranils durch Schwefelkalium ist dem Bd. II. S. 192 Gesagten nichts hinzuzufügen. *Str.*

**Chloranilamid.** Zersetzungsproduct des Chloranils durch weingeistige Ammoniaklösung; von Laurent[1]) entdeckt. Formel:

[1]) Comptes rendus. XIX, 316. Revue scientif. et industr. XIX, 144.



Digitized by Google

$\dot{N}H_2$, $C_6\dot{C}lO_2$, oder, wenn man die Chloranilsäure als zweibasische Säure ($2\,\dot{H}O\,.\,C_{12}\dot{C}l_2O_6$) betrachtet, $= 2\,\dot{N}H_2$, $C_{12}\dot{C}l_2O_4$.

Erwärmt man Chloranil mit Weingeist und Ammoniak gelinde, so wird ein Theil desselben als chloranilamsaures Ammoniumoxyd (siehe Chloranil S. 800) mit rothbrauner Farbe gelöst, während Chloranilamid als dunkelcarmoisinrothes Pulver zurückbleibt. Je weniger Wasser der Weingeist enthält, um so reichlicher ist die Ausbeute an Chloranilamid. Die Zersetzung lässt sich durch folgende Formel ausdrücken: $C_{12}\dot{C}l_4O_4 + 4\,\dot{N}H_3 = 2\,\dot{N}H_2$, $C_{12}\dot{C}l_2O_4 + 2\,\dot{N}H_4\dot{C}l$. Zur Reinigung wird das Chloranilamid mit Weingeist gewaschen, in warmem Weingeist, dem man etwas Kali zusetzt, gelöst, filtrirt und durch Neutralisiren der Lösung mit Salzsäure gefällt. Es scheidet sich als dunkelcarmoisinrothes, metallglänzendes, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver ab, das in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether sehr wenig löslich ist. Beim Erhitzen an der Luft zersetzt es sich theilweise, es entsteht ein kohliger Rückstand, der mit büschelförmig vereinigten Krystallnadeln bedeckt ist. Von Salzsäure wird es selbst bei Siedhitze nicht angegriffen; mit concentrirter Schwefelsäure bildet es eine rothe Lösung, die durch Zusatz von ganz wenig Wasser blau, durch mehr Wasser wiederum roth wird. Ein reichlicher Wasserzusatz scheidet das Chloranilamid unverändert wieder ab. Ammoniak wirkt nicht darauf ein. Weingeistige verdünnte Kalilösung löst es unverändert mit violettrother Farbe; mit concentrirter Kalilauge erhitzt, zerfällt es unter Aufnahme von Wasser in Ammoniak und Chloranilsäure: $2\,\dot{N}H_2$, $C_{12}\dot{C}l_2O_4 + 2\,(KO\,.\,HO) = 2\,\dot{N}H_3 + 2\,KO\,.\,C_{12}\dot{C}l_2O_6$. — Ob das Chloranilamid auch durch Erhitzen von chloranilsaurem Ammoniumoxyd erhalten werden kann ($2\,\dot{N}H_4O\,.\,C_{12}\dot{C}l_2O_6 - 4\,\dot{H}O = 2\,\dot{N}H_2$, $C_{12}\dot{C}l_2O_4$), ist bisher nicht versucht worden. *Str.*

## *Chlorbenzoëäther s. benzoësaures Aethyloxyd S. 501.

## Chlorcarbethamid[1]). Formel: $C_{10}H_6\dot{C}l_7N_3O_3$.

Von Malaguti als Zersetzungsproduct des Chlorkohlensäureäthers durch trockenes Ammoniakgas erhalten. Erwärmt man den Chlorkohlensäureäther in trockenem Ammoniakgas, so findet eine lebhafte Einwirkung statt, unter Entwickelung eines dichten Rauches, wobei die Masse sich bräunt und ohne Abscheidung von Wasser erstarrt. Beim Digeriren derselben, nach dem Pressen zwischen Fliefspapier, mit wasserfreiem Aether erhält man eine goldgelbe Lösung und einen bräunlichen, pulverigen Rückstand, gröfstentheils aus Salmiak bestehend, mit einer nur sehr geringen, schwarzen, dem Paracyan ähnlichen Materie, welche letztere Malaguti für das Product einer secundären Zersetzung hält. Beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet sich eine fette, blätterige, sehr voluminöse, bittere Substanz aus, welche an Fliefspapier einen ölartigen Körper abgiebt und von Malaguti Chlorcarbethamid genannt wurde. Die Entstehung desselben aus dem Chlorkohlensäureäther wäre dann das Resultat der Ausscheidung von 3 Aeq. Chlor und 3 Aeq. Sauerstoff und der Aufnahme von 3 Aeq. Amid, nach fol-

[1]) Annal. de Chim. et Phys. [3.] T. XVI, p. 35.

Digitized by Google

gendem Schema: $\underbrace{2(C_5 Cl_5 O_3)}_{\text{Chlorkohlensäureäther.}} - Cl_3 - O_3 + \underbrace{3 NH_2}_{\text{Amid.}} = \underbrace{C_{10} H_6 Cl_7 N_3 O_3}_{\text{Chlorcarbethamid.}}$ ff.

Malaguti hält die Bildung der grofsen Menge von Salmiak hierbei nicht für secundär, sondern ist der Ansicht, das Amid sey das Resultat der gleichzeitigen Einwirkung von Chlor und Sauerstoff auf das Ammoniak, wodurch einerseits Salmiak, andererseits Wasser gebildet würde, welches an der Bildung des Ammoniaksalzes, das sich in den Mutterlaugen findet, Theil nähme.

Bringt man den Chlorkohlensäureäther mit flüssigem Ammoniak in Berührung, so zersetzt er sich damit unter Zischen und Erhitzen. Es entsteht hierbei ebenfalls Chlorcarbethamid, welches sich in Krystallen abscheidet; die braune Mutterlauge enthält Salmiak, kohlensaures und ameisensaures Ammoniak, sowie Ammoniaksalze chlorhaltiger Säuren. — Ueber die Bildung des Chlorcarbethamids bei Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf Chlorbernsteinäther siehe den Art. Bernsteinsaures Aethyloxyd, Supplem. S. 542.

Mit etwas Thierkohle gekocht, krystallisirt das Chlorcarbethamid aus der wässerigen Lösung in weifsen Blättern, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren ihren bittern Geschmack mit einem süfsen vertauschen, was das Zeichen der Reinheit ist. Das Chlorcarbethamid schmilzt bei 138° bis 140° C., wird bei 200° C. braun und siedet bei etwa 260° C. Beim raschen Erhitzen verdampft die Verbindung und sublimirt in irisirenden, spiegelnden Schuppen. Mit Kalkhydrat entwickelt sich in der Kälte kein Ammoniak, in grofser Menge aber in der Siedhitze. Es löst sich in flüssigem Ammoniak und bildet damit ein krystallisirbares Ammoniaksalz. In Alkohol und Aether ist das Chlorcarbethamid sehr leicht löslich, in kaltem Wasser nur wenig.

Das Ammoniaksalz hat die Zusammensetzung $C_{10} Cl_7 H_{12} N_3 O_9$, und unterscheidet sich somit von dem Chlorcarbethamid nur durch einen Mehrgehalt von 6 Aeq. Wasser. Malaguti stellt dafür die Formel: $C_{10} Cl_7 NH_2 O_5 . 2 NH_4 O + 2 HO$ auf. Es bildet weifse, fett anzufühlende, sehr bitter schmeckende Schuppen, ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether; schmilzt zwischen 35° und 37° C. und entwickelt mit Kalkhydrat viel Ammoniak. Im reinen Zustande konnte es nicht abgeschieden werden.

Nach Gerhardt [1]) ist das Chlorcarbethamid seinen Eigenschaften zufolge mit dem Chloracetamid identisch; auch habe ersteres die Zusammensetzung $C_4 H_2 Cl_3 NO_2$. Malaguti's chlorcarbethamidsaures Ammoniak ist, nach Gerhardt, chloressigsaures Ammoniak, $NH_4 O . C_4 Cl_3 O_3$. Malaguti [2]) giebt wohl die Identität des mittelst wässerigen Ammoniaks bereiteten Chlorcarbethamids mit Chloracetamid zu, nicht aber des mittelst gasförmigen Ammoniaks erhaltenen, welches auch nach der Formel $C_{10} H_6 Cl_7 N_3 O_4$ zusammengesetzt seyn könne.

*Gr.*

Chlorchinon. Wird Chinasäure oder ein chinasaures Salz mit Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so sammelt sich in der Vorlage eine saure Flüssigkeit von pene-

[1]) Comptes rendus. XXVII, p. 116. Pharm. Centralbl. f. 1848. S. 666. Daselbst S. 798.

[2]) Comptes rendus. XXVII, p. 188. Pharm. Centralbl. f. 1848. S. 695.



Digitized by Google

trantem Geruch, während sich der Hals der Retorte oder das Kühlrohr mit einem gelben krystallinischen Sublimat anfüllt. Unter den flüssigen Producten befinden sich Ameisensäure und Propylchloral; das Sublimat ist ein Gemenge von vier Körpern, die als Chinon betrachtet werden können, in welchem ein Theil des Wasserstoffs oder sämmtliche Wasserstoff-Aequivalente durch Chlor vertreten sind.

| $C_{12}H_4O_4$ | $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl\end{matrix}\right.O_4$ | $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}\right.O_4$ | $C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\Cl_3\end{matrix}\right.O_4$ | $C_{12}Cl_4O_4$. |
|---|---|---|---|---|
| Chinon. | Chlorchinon. | Bichlorchinon. | Trichlorchinon. | Chloranil. |

Die reichlichste Ausbeute an festen Producten wird, nach Städeler[1]), erhalten, wenn 1 Thl. chinasaures Kupferoxyd oder die entsprechende Menge Chinasäure mit 4 Thln. eines Gemisches von Braunstein und Kochsalz (2 : 3) und 4 Thln. Schwefelsäure, die mit dem dreifachen Volumen Wasser vedünnt ist, der Destillation unterworfen werden. Wegen der heftigen Kohlensäureentwickelung ist es nicht zweckmäfsig, mehr als 20 — 25 Grm. des chinasauren Salzes auf einmal in Arbeit zu nehmen. Man sammelt die festen Producte auf einem Filtrum, wäscht sie einige Male mit kaltem Wasser und presst sie zwischen Papier, um anhängendes Propylchloral zu entfernen. Die getrocknete Masse wird zerrieben und so lange mit kleinen Quantitäten kalten 85procentigen Alkohols ausgezogen, als aus der Lösung durch Wasser noch etwas gefällt werden kann. — Die Lösung enthält Chlorchinon und Trichlorchinon, der Rückstand Bichlorchinon und Chloranil.

1. Chlorchinon: $C_{12}H_3ClO_4$. Wird die weingeistige Lösung mit dem 3 — 4fachen Volumen Wasser vermischt und das niederfallende Gemenge von Chlorchinon und Trichlorchinon in mäfsig verdünntem, auf etwa 60° C. erwärmtem Weingeist aufgelöst, so schiefst beim Erkalten der concentrirten Lösung zuerst Trichlorchinon in grofsen, gelben Blättern, später Chlorchinon in zarten, gelben Prismen an. Sobald die letzteren erscheinen, wird die Lösung rasch abfiltrirt, mit dem 4fachen Volumen Wasser gefällt und der Niederschlag wiederholt auf gleiche Weise behandelt, um das beigemengte Trichlorchinon möglichst zu entfernen. Die vollständige Trennung beider Körper ist aber bisher nicht gelungen; so oft auch das Chlorchinon umkrystallisirt werden mag, immer zeigen sich Trichlorchinon-Krystalle beigemengt. Der Analyse zufolge enthielt die möglichst gereinigte Verbindung auf 1 Aeq. Chlorchinon nahezu 1 Aeq. Trichlorchinon. Es bildet zarte, oft ziemlich lange, gelbe Nadeln von eigenthümlich aromatischem Geruch und scharfem Geschmack. Es schmilzt bei etwa 100°, färbt die Haut purpurfarben, löst sich leicht in Aether, Weingeist und concentrirter Essigsäure. In stark verdünntem Weingeist und verdünnter Essigsäure löst es sich in der Wärme und scheidet sich beim Erkalten gröfstentheils wieder ab. Ganz ähnlich verhält es sich gegen kochendes Wasser. Die wässerige Lösung färbt sich durch partielle Zersetzung des Chlorchinons bald tief roth, was durch einen geringen Zusatz von Salzsäure verhindert werden kann. Mit kalter concentrirter Schwefelsäure bildet es eine röthlichgelbe Lösung, die nach wenigen Augenblicken zu einer weifsen, krystallinischen Masse erstarrt.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, 300.

Digitized by Google

**Chlorhydrochinon.** Gleichwie das Chinon (s. d. S. 789 und Artikel Hydrochinon Bd. III. Seite 948) verbindet sich auch das Chlorchinon in zwei Verhältnissen mit Wasserstoff; es entstehen dadurch farbloses und braunes Chlorhydrochinon. — Das farblose Chlorhydrochinon, $C_{12}H_5ClO_4$, erhält man durch Auflösen von Chlorchinon in kalter, verdünnter schwefliger Säure ($C_{12}H_3ClO_4 + 2\,HO + 2\,SO_2 = C_{12}H_5ClO_4 + 2\,SO_3$), oder durch Auflösen von Chinon in concentrirter Chlorwasserstoffsäure ($C_{12}H_4O_4 + HCl = C_{12}H_5ClO_4$) und Verdampfen der Lösung in gelinder Wärme. Es krystallisirt, nach Wöhler[1]), in strahlig vereinigten, farblosen Prismen, die sich in Wasser, Weingeist und Aether leicht auflösen. Der Geruch ist schwach, eigenthümlich, der Geschmack süfslich und zugleich brennend. Es schmilzt sehr leicht und erstarrt krystallinisch; stärker erhitzt, sublimirt es, unter partieller Zersetzung, in farblosen, glänzenden Blättern. Wird die wässerige Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so scheidet sich metallisches Silber als Spiegel oder in Krystallflittern ab. In Ammoniak löst es sich mit tief blauer Farbe, die sogleich in grün, gelb und zuletzt in braunroth übergeht. — Braunes Chlorhydrochinon, $C_{12}H_4ClO_4$, scheidet sich in dunkelbraunrothen Oeltropfen ab, wenn die wässerige Lösung der vorhergehenden Verbindung mit Eisenchlorid vermischt wird ($C_{12}H_5ClO_4 + Fe_2Cl_3 = C_{12}H_4ClO_4 + HCl + 2\,FeCl$). Es erstarrt nach einiger Zeit zu einer grünlichbraunen, krystallinischen Masse, die sich beim Aufbewahren in einem Glasrohr mit zarten, langen, braunen Nadeln bedeckt, die in hohem Grade die Eigenschaft besitzen, die Haut dunkelpurpurroth zu färben. Das braune Chlorhydrochinon bildet sich auch, wenn Chinon mit weniger Salzsäure übergossen wird, als zur Umwandlung in farbloses Chlorhydrochinon erfordert wird; es entsteht dabei gleichzeitig grünes Hydrochinon: $2\,C_{12}H_4O_4 + HCl = C_{12}H_5O_4 + C_{12}H_4ClO_4$.

2. Bichlorchinon: $C_{12}H_2Cl_2O_4$. Der in kaltem 85procentigen Weingeist unlösliche Theil der festen chlorhaltigen Zersetzungsproducte der Chinasäure besteht aus Bichlorchinon, das durch eine geringe Menge von Trichlorchinon und Chloranil verunreinigt ist. Es wird in siedendem starken Weingeist gelöst; während des Erkaltens scheidet sich dann das Bichlorchinon in kleinen, lebhaft citrongelben, glänzenden Krystallen ab, Trichlorchinon bleibt in Lösung, und Chloranil krystallisirt in zarten, gelben Blättchen, die sich leicht von den schweren Bichlorchinonkrystallen abgiefsen lassen. Durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Alkohol und Aether erhält man gröfsere dunkelgelbe, glasglänzende Krystalle, stark geschobene Prismen mit schiefen Endflächen. Das Bichlorchinon hat einen schwach aromatischen Geruch und fast keinen Geschmack; es schmilzt bei etwa 150° C., verflüchtigt sich sehr langsam bei gewöhnlicher Temperatur, löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol und siedendem verdünnten Weingeist; von siedendem starken Weingeist, kaltem Aether und siedender concentrirter Essigsäure wird es in reichlicher Menge aufgenommen. Auch in concentrirter Schwefelsäure und heifser Salpetersäure ist es ohne Zersetzung löslich. Schweflige Säure verwandelt es in Bichlorhydrochinon. In verdünnter Kalilauge löst es

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LI, 155.

Digitized by Google

sich mit tief rother Farbe und nach kurzer Zeit schiefst eine dem chloranilsauren Kali ähnliche Verbindung in rothen, feinen Prismen an, aus deren weinrother Lösung sich die Säure auf Zusatz von Chlorwasserstoff in lebhaft rothen prismatischen Krystallen abscheidet.

Bichlorhydrochinon; a) farbloses: $C_{12} H_4 Cl_2 O_4$. Wird Bichlorchinon mit concentrirter wässeriger schwefliger Säure erhitzt, so entsteht eine farblose Lösung, aus welcher beim Erkalten farbloses Bichlorhydrochinon in langen, sternförmig gruppirten Nadeln oder in kurzen, dicken Prismen anschiefst. Es löst sich leicht in siedendem Wasser, in Aether, Alkohol und in erwärmter Essigsäure. Aus der letzteren Lösung schiefst es in perlmutterglänzenden Krystallen an, die denen der Oxalsäure gleichen. Es ist fast geruchlos und von brennend aromatischem Geschmack. Schon bei 120° fängt es an in zarten Nadeln zu sublimiren, zwischen 150 — 160° sublimirt es rasch, bei etwa 164° schmilzt es zu einer röthlichbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder farblos wird. Von concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure wird es nicht zersetzt. Mit verdünnter Kalilauge giebt es eine farblose Lösung, die an der Luft grün, dann roth wird und ein violettes Pulver abscheidet; mit Ammoniak entsteht eine gelbe, an der Luft bald roth werdende Lösung, aus der sich auf Zusatz von Salzsäure ein bräunlicher Niederschlag, ein Gemenge von einer amorphen und einer krystallinischen Substanz absetzt. Salpetersäure, salpetersaures Silberoxyd und Eisenchlorid verwandeln das farblose Bichlorhydrochinon in Bichlorchinon oder in violettes Bichlorhydrochinon. — b) Violettes und gelbes Bichlorhydrochinon. Vermischt man eine heifse wässerige Lösung von farblosem Bichlorhydrochinon mit Eisenchlorid bis zur tief braunen Färbung, so scheidet sich während des Erkaltens violettes Bichlorhydrochinon, $C_{12} H_3 Cl_2 O_4 + 2 HO$, in kleinen, sternförmig gruppirten Prismen, bei gröfserer Concentration der Lösung auch in langen, platten, schwarzgrünen Nadeln ab, die sich vom grünen Hydrochinon nur durch ihre dunklere Farbe unterscheiden. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn eine heifse Lösung von farblosem Bichlorhydrochinon mit Bichlorchinon anhaltend digerirt wird. An der Luft bleiben die Krystalle unverändert, aber schon über Schwefelsäure oder beim Erwärmen auf 70° verlieren sie ihr Wasser und verwandeln sich dadurch in gelbes Bichlorhydrochinon. Es hat einen brennend aromatischen Geschmack und einen schwachen, dem Bichlorchinon ähnlichen Geruch. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, bei Siedhitze wird es gelöst, ebenfalls von heifser Essigsäure, und scheidet sich beim Erkalten theils unverändert, theils als gelbes Bichlorhydrochinon wieder ab. Alkohol, Aether und concentrirte Schwefelsäure verwandeln es in die gelbe Verbindung und lösen es dann mit gelber Farbe. Von verdünnter Salpetersäure wird es nicht zersetzt, concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Bichlorchinon. In verdünntem Ammoniak löst es sich mit chromgrüner Farbe, nach wenigen Augenblicken wird die Lösung rubinroth, und auf Zusatz von Salzsäure entsteht ein voluminöser, blass cochenillerother Niederschlag. Ganz ähnlich verhält sich Kali, die rothe Lösung wird aber durch Salzsäure nicht gefällt. — Das gelbe Bichlorhydrochinon, $C_{12} H_3 Cl_2 O_4$, färbt sich bei 110° roth, zeigt aber erkaltet wieder die frühere Farbe; bei 120° schmilzt es zu einer rothen Flüssigkeit und zerfällt in Bichlorchinon und farbloses Bichlorhydrochinon ($2 C_{12} H_3 Cl_2 O_4 =$

Digitized by Google

$C_{12} H_2 Cl_2 O_4 + C_{12} H_4 Cl_2 O_4$). Gegen Lösungsmittel, Säuren und Alkalien verhält es sich ebenso wie das violette Bichlorhydrochinon. Aus einer siedend gesättigten wässerigen Lösung schiefst es theilweise als wasserhaltige Verbindung wieder an.

3. Trichlorchinon: $C_{12} H Cl_3 O_4$. Das bei der Darstellung des Chlorchinons erhaltene Trichlorchinon wird durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist gereinigt. Es schiefst in grofsen, goldgelben Blättern an, die in Wasser, kaltem Weingeist und kalter Essigsäure wenig löslich sind, beim Erhitzen aber sowohl von Weingeist wie von Essigsäure, selbst wenn sie mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt sind, in reichlicher Menge aufgenommen werden. (Trichlorchinon, welches mit Chlorchinon verunreinigt ist, wird auch von kaltem Weingeist in gröfserer Menge gelöst.) In Aether ist es leicht löslich; auch von concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure wird es ohne Zersetzung aufgenommen. Bei 130° sublimirt das Trichlorchinon in zarten, gelben, irisirenden Blättchen. Es schmilzt bei 160°, ist fast geruchlos und von schwachem Geschmack. Die Haut färbt es nur dann, wenn es mit Chlorchinon verunreinigt ist. — Mit verdünnter Kalilauge übergossen, wird das Trichlorchinon grün, löst sich dann mit rothbrauner Farbe, und nach einigen Stunden krystallisirt ein Kalisalz in langen rothen Nadeln, dessen Säure sich auf Zusatz von Salzsäure in rothen Krystallen abscheidet. Von concentrirtem Ammoniak wird das Trichlorchinon mit derselben Farbenveränderung gelöst wie vom Kali; beim freiwilligen Verdunsten der Lösung setzen sich kleine, harte, dunkelbraune Krystalle ab, die eine dem chloranilsauren Ammoniumoxyd (Chloranilammon) analoge Verbindung zu seyn scheinen.

Trichlorhydrochinon; a) farbloses: $C_{12} H_3 Cl_3 O_4$, entsteht, wenn Trichlorchinon mit wässeriger schwefliger Säure gekocht wird. Aus der im Wasserbade concentrirten Lösung scheidet es sich gröfstentheils in schweren, ölartigen Tropfen ab, die beim Erkalten krystallinisch erstarren; nur ein kleiner Theil schiefst in farblosen Blättern oder glatten Prismen an. Etwas über 130° schmilzt es und sublimirt in zarten, farblosen, irisirenden Blättchen. Der Geruch ist schwach aromatisch, der Geschmack brennend. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, in siedendem schmilzt es und löst sich allmälig zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der aber nur dann Krystalle anschiefsen, wenn die Lösung fast vollständig gesättigt war. In Weingeist und Aether ist es leicht löslich, die Lösungen reagiren stark sauer und geben mit neutralem essigsauren Bleioxyd einen weifsen Niederschlag. Von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Zersetzung gelöst, concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Trichlorchinon. Die zuerst farblose Lösung in Kali wird an der Luft grün, dann roth und zuletzt braun; es scheiden sich aber keine deutliche Krystalle ab. In Ammoniak löst es sich mit ähnlicher Farbenveränderung wie in Kali; Salzsäure erzeugt in der Lösung einen fleischrothen, amorphen Niederschlag. Aus einer Lösung des farblosen Trichlorhydrochinon in schwachem Weingeist scheidet sich auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd beim Erwärmen ein Silberspiegel ab, und beim Erkalten der rasch filtrirten Lösung krystallisiren kleine, gelbe, stark geschobene vierseitige Tafeln. Dieselben Krystalle entstehen beim Vermischen der wässerigen Lösung mit Eisenchlorid bis zur tief rothbraunen Färbung; sie scheinen die folgende

Digitized by Google

Verbindung zu seyn. — b) Gelbes Trichlorhydrochinon: $C_{12} H_2 Cl_3 O_4$. Es wurde zuerst von Woskresensky[1]) erhalten, indem er auf Chinon Chlorgas einwirken liefs. Er nannte es Chlorchinoyl (vergl. Bd. II, S. 166) und berechnete dafür dieselbe Formel, welche oben für das Trichlorchinon aufgestellt wurde. Das gelbe Trichlorhydrochinon hat, nach Woskresensky, einen eigenthümlichen, penetranten Geruch; es schmilzt und sublimirt etwas über 100° und färbt organische Substanzen dunkelroth, wodurch es sich hinreichend vom Trichlorchinon unterscheidet.

4. Chloranil: $C_{12} Cl_4 O_4$. Die Trennung des Chloranils vom Bichlorchinon ist schon beim letzteren angegeben worden. Um es von jeder Verunreinigung zu befreien, wäscht man es mit schwachem, siedendem Weingeist und lässt es aus siedend gesättigter, weingeistiger Lösung krystallisiren. Durch Kochen mit schwefliger Säure wird es ebenso wie das Chinon und die Chlorchinone in eine farblose Verbindung, in farbloses Chlorhydroanil, $C_{12} H_2 Cl_4 O_4$ (s. d. unten) übergeführt, das auch durch Einwirkung von oxydirenden Materien in eine wasserstoffärmere Verbindung $= C_{12} H Cl_4 O_4$ verwandelt zu werden scheint. (S. Chloranil im Suppl. S. 800.) *Str.*

Chlorchromsäure i. e. Chromsaures Chromsuperchlorid.

Chlorelaylunterschwefelsäure, syn. mit Chlormethyldithionsäure, s. d Bd. V. S. 249.

*Chloressigäther s. Essigäther, Bd. II, S. 980, und trichloracetylsaures Aethyloxyd, S. 21.

Chloressigsäuren s. Monochloracetylsäure S. 12 und Trichloracetylsäure S. 20.

Chlorethose, syn. mit Kohlenchlorid: $C_4 Cl_4$ (s. d. S. 817).

Chlorformylunterschwefelsäure, syn. mit Bichlormethyldithionsäure, s. d. Bd. V. S. 250.

Chlorhydroanil. Zersetzungsproduct des Chloranils durch schweflige Säure; von Staedeler[2]) entdeckt. Formel: $C_{12} H_2 Cl_4 O_4$.

Wird Chloranil mit wässeriger schwefliger Säure gekocht, so verwandelt es sich durch Assimilation von Wasserstoff in Chlorhydroanil, wobei sich die anfangs gelben Krystalle bräunlichweifs färben. Das Chloranil giebt sich durch diese Umwandlung unzweideutig als ein Glied der Chinonreihe zu erkennen; die Zersetzung lässt sich durch folgende Formel ausdrücken: $C_{12} Cl_4 O_4 + 2 SO_2 + 2 HO = C_{12} H_2 Cl_4 O_4 + 2 SO_3$. Zur Reinigung löst man das Chlorhydroanil in kochender concentrirter Essigsäure, die eine bräunliche, klebende Materie zurücklässt, und es beim Erkalten in zarten, weifsen Krystallblättchen absetzt. Durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Aether und schwachem Weingeist wird das Chlorhydroanil in gröfseren, perlmut-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. XVIII, S. 419.
[2]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXIX, 327.

Digitized by Google

terglänzenden, zu Gruppen vereinigten Blättern erhalten. Es verändert sich nicht bei 150°, bräunt sich schwach bei 160°, wird zwischen 215 — 220° dunkelbraun und fängt an zu sublimiren. In stärkerer Hitze schmilzt es und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Durch Sublimation im Luftstrom wird es in langen, platten, farblosen Nadeln erhalten. Es hat weder Geruch noch Geschmack, ist in Wasser ganz unlöslich, von Weingeist und Aether wird es leicht aufgenommen. Die Lösungen röthen Lackmuspapier und werden durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt. Von concentrirter Schwefelsäure wird es selbst in der Wärme nicht verändert.

In verdünnter kalter Kalilauge löst es sich leicht zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der es durch Säuren unverändert und krystallinisch wieder abgeschieden werden kann. Aus einer in der Wärme gesättigten Kalilösung schiefst beim Erkalten ein nicht näher untersuchtes Kalisalz in prismatischen, wenig gefärbten Krystallen an, wovon die Lösung bisweilen ganz erstarrt. In Berührung mit Luft färben sich Lösung und Krystalle schnell roth, wahrscheinlich durch Bildung von chloranilsaurem Kali.

Von Ammoniak wird das Chlorhydroanil, namentlich beim Erwärmen, mit gelber Farbe gelöst, durch Uebersättigen mit Salzsäure färbt sich die Lösung violett, ohne dass sich ein Niederschlag abscheidet. Wird die ammoniakalische Lösung mit Chlorcalcium vermischt, so verändert sie sich anfangs nicht, nach kurzer Zeit aber entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der sich in Berührung mit Luft rasch verändert. — Setzt man die ammoniakalische Lösung des Chlorhydroanils in einem flachen Gefäfse der Einwirkung der Luft aus, so färbt sie sich zuerst grün, dann roth, und es entsteht ein Niederschlag von chromgrüner Farbe.

Wird Chlorhydroanil mit Wasser und Eisenchlorid oder verdünnter Salpetersäure übergossen, so färbt es sich beim Erwärmen gelb. Ebenso wirkt salpetersaures Silberoxyd, wenn es der Lösung des Chlorhydroanils in schwachem Weingeist zugesetzt wird; es scheidet sich metallisches Silber als Spiegel oder als graues Pulver ab, und aus der siedend filtrirten Lösung schiefsen beim Erkalten sehr zarte, gelbe, rhombische Tafeln an, die eine dem gelben Bichlorhydrochinon analoge Verbindung, $C_{12}HCl_4O_4$, zu seyn scheinen.

Unterchlorigsaures Natron verwandelt das Chlorhydroanil in eine grüne, in kleinen Prismen krystallisirende Verbindung, die sich in Wasser und Weingeist auflöst und beim Erhitzen unter Sublimation von Chloranil und Zurücklassung von Kohle zersetzt. *Str.*

## *Chlorige Säure s. Chlorsäuren.

## *Chlorimetrie.

Von Schabus[1]), L. Müller[2]) und Penot[3]) sind neue chlorimetrische Methoden vorgeschlagen worden. Der Erstere lässt Chlorkalk (1,062 Grm.) mit Wasser anrühren und in eine überschüssigen Eisenvitriol (8,34 Grm.) enthaltende Lösung giefsen. Er ermittelt dann durch Zusatz einer titrirten Lösung von zweifach chromsaurem Kali, wie viel Eisenoxydul noch nicht durch das

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. 27, S. 134.
[2]) Annal. der Chemie Bd. 80, S. 98.
[3]) Wiener Akad. Ber. VI, S. 396 und Dingler's polyt. Journ. Bd. 125, S. 278.

Digitized by Google

Chlor in Oxyd verwandelt worden war. Seine titrirte Lösung von doppelt chromsaurem Kali enthält 14,77 Grm. des Salzes in einem Liter Wasser, entsprechend 16,8 Grm. Eisen. Auf diese Weise erhält man direct die Procente an wirksamem Chlor, wenn man die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter der titrirten chromsauren Kalilösung von 100 abzieht. Diese Methode kann bei guter Ausführung etwas genauere Resultate geben als die Otto'sche, weil die chlorhaltige Lösung mit einem Ueberschuss von Eisenvitriol vermischt und dadurch das Entweichen von Chlor unmöglich gemacht wird, auch ein geringer Oxydgehalt des Vitriols einen geringeren Fehler als bei jener Methode verursacht. Aber die Schwierigkeit, falls es auf wirklich genaue und übereinstimmende Resultate ankommt, bleibt dieselbe, weil diese zumeist darin besteht, dass es nicht leicht ist, den Eisenvitriol völlig trocken und doch auch nicht theilweise seines Krystallwassers beraubt oder oxydirt zu erhalten. — Gewiss sehr wenig zu empfehlen ist die von Müller vorgeschlagene Prüfungsweise. Er vermengt die Chlorkalklösung mit einem Ueberschuss einer Auflösung von Zinnchlorür von bekanntem Gehalt und ermittelt die Menge des nicht in Chlorid übergeführten Chlorürs durch Zutröpfeln einer titrirten Eisenchloridlösung (s. Suppl. Art. Braunstein S. 623). Die leichte Veränderlichkeit der Zinnchlorürlösung, welche ein neues Titriren derselben für jeden Versuch erheischt, macht die Methode sehr unbequem.

Was endlich Penot's Vorschlag betrifft, so schliefst sich derselbe eng an Gay-Lussac's Bestimmungsmethode mit einer titrirten Lösung von arseniger Säure an und unterscheidet sich nur dadurch, dass er zur Erkennung der völligen Oxydation der arsenigen Säure und des Auftretens von freiem Chlor nicht die Entfärbung von Indigsolution benutzt, sondern mit Jodnatrium getränktes Papier verwendet. Er tränkt zu dem Ende Papier mit einer Flüssigkeit, die man durch Erhitzen bis zur vollständigen Auflösung und Entfärbung von 1 Grm. Jod, 7 Grm. krystallisirtem kohlensauren Natron, 3 Grm. Kartoffelstärkemehl in 14 Liter Wasser erhält; man setzt darauf noch so viel Wasser zu, dass die Flüssigkeit $^1/_2$ Liter beträgt. Das damit getränkte weifse Papier kann getrocknet unverändert aufbewahrt werden. Er löst ferner die arsenige Säure (4,44 Grm.) nicht in Säure auf, weil diese ebenso wie Chlor das Papier färben würde, sondern in krystallisirtem kohlensauren Natron (18 Grm.) und verdünnt die Lösung bis zum Volumen von 1 Liter.

Um Chlorkalk zu prüfen, werden 10 Grm. desselben in einem Liter Wasser gelöst; damit wird die Maafsröhre gefüllt und der Inhalt in ein Becherglas gegossen; hierauf füllt man die graduirte Röhre mit der titrirten Lösung von arseniger Säure und setzt davon so lange der abgemessenen Chlorkalklösung zu, als die gemischte Flüssigkeit noch das jodirte Papier blau färbt. Sobald die Färbung desselben blasser ausfällt, ist die arsenigsaure Lösung nur noch tropfenweise zuzusetzen, damit die erforderliche Menge nicht überschritten werde. Die verbrauchten Grade der Probeflüssigkeit aus der Maafsröhre geben direct den Gradgehalt des geprüften Chlorkalkes oder die Anzahl von Liter Chlorgas, welche in einem Kilogramm Chlorkalk enthalten sind, an. Saure chlorhaltige Flüssigkeiten können nur nach Abstumpfung derselben mit einem Alkali auf diese Weise probirt werden. Hat man sehr schwach chlorhaltige Lösungen zu prüfen, so ist es zweckmäfsig, nur 10 Grad

Digitized by Google

der arsenigsauren Lösung in die graduirte Röhre zu nehmen, die übrigen 90 Grad mit Wasser zu füllen und gut umzuschütteln. Der gesuchte Gehalt ist dann natürlich der zehnte Theil von dem gefundenen.

Penot schlägt vor, den Gegenversuch zu machen, indem man 100 Theile der titrirten arsenigsauren Lösung in das Becherglas gießt und so lange von der chlorhaltigen Flüssigkeit zusetzt, bis die Mischung das jodirte Papier eben zu bläuen beginnt. Diese Gegenprobe ist aber schwieriger ebenso genau anzustellen wie die Probe, da der Moment plötzlich eintritt und man die Annäherung des Sättigungspunktes nicht vorher bemerken kann. Sucht man in der Gay-Lussac'schen Tabelle die Zahl der verbrauchten Grade der chlorhaltigen Flüssigkeit, so muss dieselbe mit dem ersten Versuch übereinstimmen. Hätte man z. B. 90 Grade der arsenigsauren Lösung bei der Probe verbraucht, also den Chlorkalk 90grädig oder von einem Gehalt von 90 Liter Chlorgas auf jedes Kilogramm gefunden, so müssen bei der Gegenprobe 111 Grade der chlorhaltigen Flüssigkeit verbraucht werden. Die Probe ist sehr scharf und sehr leicht selbst von wenig Geübten auszuführen. (Vergl. den Art. Volumetrie.) *V.*

*Chlorindatmit i. e. Trichloranilin, s. d. S. 249.

*Chlorindoptensäure, syn. mit Trichlorphenylsäure, s. Phenylsäure Abkömmlinge.

Chlorkalk s. Bleichkalk.

Chlorkohlenoxalsäure syn. mit Trichloracetylsäure, s. d. S. 20.

*Chlorkohlenoxyd. Nach Hofmann[1]) erhält man dieses Gas leicht und im constanten Strom, jedoch noch verunreinigt mit Kohlenoxydgas, wenn man letzteres durch siedendes Fünffach-Chlorantimon leitet, welches dabei 2 Aeq. Chlor an jenes abgiebt und sich in $SbCl_3$ verwandelt. Es gelingt nach Hofmann schwierig, alles Kohlenoxyd hierbei in Chlorkohlenoxyd zu verwandeln. *Gr.*

*Chlorkohlenoxyd-Chlorunterschweflige Säure s. schwefligsaures Kohlensuperchlorid unter Chlorkohlenstoffe.

*Chlorkohlensäure. Diese Säure ist bis jetzt weder im wasserfreien Zustande, als: $C_2ClO_3$, noch in Hydratform, als: $HO . C_2ClO_3$ dargestellt, sondern nur in Verbindung mit Basen bekannt. Wenn man versucht, sie aus diesen abzuscheiden, so zerlegt sie sich mit 1 Aeq. Wasser gerade auf in 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure und 2 Aeq. Kohlensäure.

Von ihren Verbindungen sind bereits das chlorkohlensaure Ammoniumoxyd, chlorkohlensaure Aethyloxyd und das chlorkohlensaure Methyloxyd unter dem Namen Chlorkohlenoxyd-Ammoniak, Chlorkohlenoxydäther und Chlorkohlenoxyd-Methyloxyd im Bd. II. S. 220 — 222 beschrieben.

---

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXX, S. 139.

Digitized by Google

Das chlorkohlensaure Aethyloxyd, $C_4H_5O . C_2ClO_3$, erhielt Cahours[1]) aus dem dreifach gechlorten oxalsauren Methyloxyd durch Zersetzung desselben mit Alkohol (s. oxalsaures Methyloxyd, Verwandlung durch Chlor), sowie ferner durch die gleiche Behandlung von gechlortem Ameisenäther (s. Suppl. S. 151).

In ganz ähnlicher Weise entsteht nach ihm das chlorkohlensaure Methyloxyd, $C_2H_3O . C_2ClO_3$, durch Behandlung von gechlortem ameisensaurem und oxalsaurem Methyloxyd mit Holzgeist (s. oxalsaures Methyloxyd und Suppl. S. 153). Dreifach gechlortes chlorkohlensaures Methyloxyd, $C_2Cl_3O . C_2ClO_3$, von der empirischen Zusammensetzung $C_4Cl_4O_4$, ist das Endproduct der Zersetzung des ameisensauren Methyloxyds durch Chlor (s. Suppl. S. 153).

Chlorkohlensaures Amyloxyd, $C_{10}H_{11}O . C_2ClO_3$, bildet sich, nach Medlock[2]), bei Einwirkung von Phosgengas auf Amyloxydhydrat als erstes Product: $C_{10}H_{11}O . HO + 2CO Cl = HCl + C_{10}H_{11}O . C_2ClO_3$; diese Verbindung zerfällt aber in Berührung mit Wasser sogleich in Chlorwasserstoffsäure, Kohlensäure und kohlensaures Amyloxyd. Reines Amyloxydhydrat wurde in einem grofsen Ballon mit trockenem Phosgengas zusammengebracht, und die sich bildende bernsteinfarbige Flüssigkeit theilweise in einer trockenen Retorte destillirt; sie kam bei 180° C. ins Sieden, der Siedepunkt stieg rasch auf 224° C. und hielt sich hier ziemlich constant. Bei dieser Temperatur hatte sich das chlorkohlensaure Amyloxyd zersetzt und es destillirte in die Vorlage kohlensaures Amyloxyd über. — *Gr.*

*Chlorkohlenstoffe. — 1. Kohlenstoffsuperchlorid; Zweifach-Chlorkohlenstoff; *Ether hydrochlorique perchloruré* (Regnault). Formel: $CCl_2$ oder $C_2Cl_4$. Kolbe[3]) erhielt diese Verbindung durch Einwirkung von Chlorgas auf Kohlensulfid in der Glühhitze. Wenn man einen Strom vollkommen getrockneten Chlorgases durch ein Gefäfs leitet, welches Schwefelkohlenstoff enthält, der also in dem Gefäfse verdampft, dann das Gemenge beider Gase durch ein mit Porcellanstücken gefülltes Porcellanrohr leitet und dieses starker Glühhitze aussetzt, so erhält man in der gut abgekühlten Vorlage ein Gemenge von Chlorschwefel mit Kohlensuperchlorid. Um letzteres rein zu erhalten, zersetzt man das Gemenge mit Wasser, darauf allmälig, so dass keine Erhitzung entsteht, mit Kalilauge oder Kalkmilch im Ueberschusse, lässt eine Zeit lang unter öfterem Umschütteln stehen und destillirt endlich, wobei das Kohlensuperchlorid rein übergeht. Nach Dumas bildet sich das Kohlensuperchlorid ebenfalls als Endproduct der Zersetzung von Grubengas durch Chlor: $C_2H_4 + Cl_8 = 2CCl_2 + 4HCl$; man stülpt auf eine mit Chlor gefüllte, 3—4 Liter haltende Flasche eine mit Sumpfgas gefüllte, 1 Liter haltende in der Weise, dass man die beiden Mündungen mittelst einer engen, mit Thon befestigten Röhre verbindet und lässt die Sonne darauf einwirken. Das bei vollendeter Einwirkung verdichtete Oel wird durch Rectification vom beigemengten Chloroform befreit, welches flüchtiger ist und zuerst übergeht.

---

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXIV, S. 314.

[2]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXIX, S. 218; Liebig's und Kopp's Jahresber. 1849. S. 430.

[3]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLV, S. 41.

Digitized by Google

Schwefel-Chlorkohlenstoff: $C\overset{\cdot\cdot}{Cl}_2 + CS_2$. Schüttet man in eine geräumige Flasche, welche mit sorgfältig getrocknetem Chlorgase angefüllt ist, einige Gramme Schwefelkohlenstoff, und lässt sie, wohl verschlossen, mehre Tage lang im Dunkeln oder auch im Sonnenlichte stehen, so verschwindet allmälig die Farbe des Chlors und der Schwefelkohlenstoff verwandelt sich in ein dunkelgelbes Liquidum, woraus sich die Verbindung durch Behandeln mit Wasser als ein ölartiger Körper abscheidet; durch Destillation mit Wasser und etwas Magnesia wird sie rein erhalten. Die vortheilhafteste Darstellungsweise ist diejenige, dass man Schwefelkohlenstoff mit Braunstein und Chlorwasserstoffsäure in einem verschlossenen Gefäfse, unter häufigem Schütteln, mehre Wochen lang stehen lässt und die Masse dann der Destillation unterwirft. — Derselbe Körper entsteht auch, unter gleichzeitiger Bildung von Chlorwasserstoffsäure, wenn man den Dampf von Kohlensuperchlorid mit Schwefelwasserstoff durch ein mäfsig glühendes Rohr leitet.

Der Schwefel-Chlorkohlenstoff ist ein gelbes, mit Wasser nicht mischbares Liquidum von sehr heftigem, die Augen stark reizendem Geruch; specif. Gew. = 1,46; siedet bei ungefähr 70° C.; wird weder durch Wasser, noch durch Säuren verändert. Kalilauge zersetzt denselben langsam, unter Bildung von kohlensaurem Kali, Schwefelkalium und Abscheidung von Kohlenstoffsuperchlorid.

Diese Verbindung lässt sich betrachten als Chlorkohlenoxyd, worin die Sauerstoffatome durch Schwefel vertreten sind.

Schwefligsaures Kohlensuperchlorid: $C\overset{\cdot\cdot}{Cl}_2, SO_2$. Diese weifse camphorartige, krystallinische Verbindung, welche Bd II, S. 221 unter dem Namen Chlorkohlenoxyd-chlorunterschweflige Säure beschrieben ist, erhält man, nach Kolbe[1]), leicht in grofser Menge, wenn man eine geräumige (etwa 6 Liter fassende) Glasflasche mit einer Chlormischung von Braunstein und Salzsäure zur Hälfte füllt, darauf etwa 50 Gramme Schwefelkohlenstoff hinzufügt und die mit einem gut passenden Glasstopfen verschlossene Flasche zuerst an einem kühlen Orte einige Tage stehen lässt, später unter öfterem Umschütteln mehrere Tage lang einer Temperatur von circa 30° aussetzt, bis der gröfste Theil des Schwefelkohlenstoffs umgewandelt ist. Durch einen Zusatz von etwa 200 Grm. roher käuflicher Salpetersäure zu obiger Chlormischung wird die Zersetzung sehr beschleunigt. Um das Zerspringen der Flasche durch den Druck der eingeschlossenen Gase zu verhindern, muss der Stopfen von Zeit zu Zeit gelüftet werden. — Nach beendeter Zersetzung wird der ganze Gehalt der Glasflasche in einem weiten Glaskolben übergefüllt, und aus diesem destillirt, nachdem man ihn mit einem Liebig'schen Kühlapparat verbunden hat. Hierbei geht zuerst unzersetzter Schwefelkohlenstoff, gemengt mit einem übelriechenden gelben ölartigen Liquidum in die Vorlage über; Chlorgas entweicht wenig mehr oder gar nicht. Zuletzt destillirt das schwerer flüchtige schwefligsaure Kohlensuperchlorid, und setzt sich in dem Kühlrohr als festes weifses Sublimat ab, welches nach beendeter Destillation durch gelindes Stofsen leicht abgelöst werden kann. Man erhält davon nahezu das Doppelte vom Gewicht des angewandten Schwefelkohlenstoffs.

---

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LIV, S. 148.

Digitized by Google

Das schwefligsaure Kohlensuperchlorid schmilzt bei 135° C., siedet bei 170° C.; es kann sowohl für sich wie mit Wasser leicht destillirt werden. Schon bei gewöhnlicher Temperatur der Luft verdunstet es rasch, und sublimirt ähnlich dem Camphor in verschlossenen Gefässen an die kälteren Wände in kleinen farblosen, durchsichtigen, demantglänzenden, rhombischen Tafeln. Der kleinere Basiswinkel kommt dem Winkel von 60° so nahe, dass durch Abstumpfung der beiden gegenüberliegenden scharfen Seitenkanten eine beinahe reguläre sechsseitige Säule entsteht. Beide Formen erhält man sehr deutlich ausgebildet, wenn die Substanz in einer evacuirten und darauf hermetisch verschlossenen Flasche durch die Wärme der Hand langsam sublimirt. Die sechsseitigen Tafeln finden sich dann der erwärmten Stelle meist zunächst; weiter davon entfernt nimmt man die rhombischen Säulen wahr.

Die Verbindung besitzt einen eigenthümlichen starken Geruch, verursacht zugleich ein heftiges Thränen der Augen und, in gröfserer Menge eingeathmet, ein unerträgliches Kratzen im Schlunde, ohne übrigens giftig zu seyn. Die Dampfdichte derselben beträgt 7,51:

| | |
|---|---|
| 1 Vol. $C\ddot{C}l_2$ | = 5,29 |
| 1 Vol. $SO_2$ | = 2,22 |
| 1 Vol. $C\ddot{C}l_2 . SO_2$ | = 7,51. |

Sie verträgt eine ziemlich hohe Temperatur; erst in dunkler Rothglühhitze findet Zersetzung statt in Kohlenchlorid, $C\ddot{C}l$, Chlor und schweflige Säure.

Mit einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure gekocht, zerfällt sie in schweflige Säure, Salzsäure und Chlorkohlenoxyd. Mit Wasser und Luft in Berührung, zersetzt sie sich langsam in schweflige Säure, Schwefelsäure, Salzsäure und Kohlensäure.

Kaustische Alkalien bewirken eine bemerkenswerthe Verwandlung des schwefligsauren Kohlensuperchlorids. Wenn man dasselbe mit einer mäfsig starken Kalilauge übergiefst, und bei gelinder Wärme damit digerirt, so findet vollständige Auflösung statt, wenn genug freies Kali vorhanden war. Fügt man von ersterem im Uebermaafs hinzu, so hat man nach einiger Zeit eine vollkommen neutrale Flüssigkeit, von der das überschüssige schwefligsaure Kohlensuperchlorid abdestillirt werden kann. Aus der nachher noch weiter eingedampften Salzlauge krystallisirt beim Erkalten trichlormethyldithionsaures (chlorkohlenunterschwefelsaures) Kali (s. d. Bd. V. S. 252). Die Mutterlauge enthält Chlorkalium:

$$2\,(C\ddot{C}l,\,SO_2) + 2\,KO = KO\,.\,(C_2\ddot{C}l_3)\hat{}S_2,\,O_5 + K\ddot{C}l.$$

Reducirende Körper, wie schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür oder Wasserstoff im *status nascens*, bewirken eine Reduction des schwefligsauren Kohlensuperchlorids in der Weise, dass demselben 1 Aeq. Chlor ohne Ersatz entzogen wird: $C\ddot{C}l_2,\,SO_2 + SO_2 + \ddot{H}O = C\ddot{C}l,\,SO_2 + SO_3 + \ddot{H}Cl$. Das dabei entstehende neue Product ist

Schwefligsaures Kohlenchlorid, $C\ddot{C}l,SO_2$, genannt. Man erhält dasselbe am besten, indem man durch eine weingeistige Lösung des schwefligsauren Kohlensuperchlorids so lange einen Strom von

Digitized by Google

schwefliger Säure leitet, bis eine Probe der Flüssigkeit durch Wasser nicht mehr gefällt wird. Dampft man alsdann dieselbe rasch ein, so entweichen mit dem Alkohol der Ueberschuss von schwefliger Säure und Salzsäure. Die rückständige, farb- und geruchlose Flüssigkeit enthält dann das schwefligsaure Kohlenchlorid mit Schwefelsäure gemengt in Auflösung.

Das schwefligsaure Kohlenchlorid ist so leicht veränderlich, dass es nicht gelingt, dasselbe rein darzustellen. Es besitzt namentlich zum Sauerstoff grofse Verwandtschaft, und zersetzt sich damit rasch in Chlorkohlenoxyd und Schwefelsäure. Eine kleine Menge der wässerigen Lösung, auf eine ebene Fläche ausgegossen, wo es der Luft eine grofse Oberfläche darbietet, erfüllt ein grofses Zimmer bald dergestalt mit den erstickenden Dämpfen von Chlorkohlenoxyd, dass man kaum noch darin zu respiriren vermag.

Mit Chlorgas verbindet es sich direct wieder zu schwefligsaurem Kohlensuperchlorid, welches sogleich aus seiner wässerigen Lösung niederfällt, sobald man Chlorgas hineinleitet. Brom bewirkt eine ähnliche Fällung, wahrscheinlich von $C\begin{cases}Cl\\Br\end{cases}, SO_2$. Jod bringt keine Fällung hervor.

Rauchende Salpetersäure mit einer Auflösung von schwefligsaurem Kohlenchlorid gemengt (am besten mit derjenigen, welche man durch Behandeln von Zinnchlorürlösung mit schwefligsaurem Kohlensuperchlorid erhält), bewirkt eine lebhafte Reaction; unter Entbindung von salpetrigsauren Dämpfen geht in die abgekühlte Vorlage ein intensiv blau gefärbter, ölartiger Körper über, von penetrantem, dem des Chlorcyans ähnlichen Geruch, der durch Schütteln mit Kalilauge farblos erhalten werden kann, und wahrscheinlich identisch ist mit der durch Einwirkung von Salpetersäure auf Chlornaphtalinchlorür-Bichlorwasserstoff erhaltene Verbindung: $C\,Cl\,NO_4$ (s. d. Bd. V. S. 461).

Die Entstehung des schwefligsauren Kohlenchlorids und sein Verhalten gegen Alkalien giebt Aufschluss über seine Zusammensetzung, welche direct nicht hat ermittelt werden können. Durch Kochen seiner wässerigen Auflösung mit Kalilauge verliert es die Eigenschaft, durch Chlor gefällt zu werden, und nach dem Verdampfen scheidet sich bichlormethyldithionsaures (chlorformylunterschwefelsaures) Kali (s. d. Bd. V. S. 250) aus: $KO\,.\left(C_2\begin{cases}H\\Cl_2\end{cases}\right)\widehat{}S_2, O_5$. Es findet hierbei demnach eine Assimilation der Elemente des Wassers vom schwefligsauren Kohlenchlorid statt:

$$2\,(C\,Cl, SO_2) + KO\,.\,HO = KO\,.\left(C_2\begin{cases}H\\Cl_2\end{cases}\right)\widehat{}S_2, O_5.$$

2. Kohlenstoffsuperchlorür: $C_2Cl_3$ oder $C_4Cl_6$; syn. Anderthalb-Chlorkohlenstoff, *Perchloride de Carbone*, *Chlorure de Chloréthose* (Laurent). Dieser Körper bildet sich auf sehr mannigfaltige Weise, so, nach Faraday, beim Einwirken überschüssigen Chlorgases auf Einfach-Chlorkohlenstoff. Regnault hat gezeigt, wie bei der Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorür unter Mitwirkung des Sonnenlichtes, in dieser Verbindung ein Aequivalent Wasserstoff nach dem anderen durch Chlor substituirt wird, indem gleichzeitig jedesmal 1 Aeq. Chlor-

Digitized by Google

wasserstoffsäure austritt, und zuletzt der Anderthalb-Chlorkohlenstoff entsteht: Aethylchlorür = $C_4H_5Cl + 2\,Cl = C_4H_4Cl_2 + HCl$

$C_4H_4Cl_2 + 2\,Cl = C_4H_3Cl_3 + HCl$

$C_4H_3Cl_3 + 2\,Cl = C_4H_2Cl_4 + HCl$

$C_4H_2Cl_4 + 2\,Cl = C_4HCl_5 + HCl$

$C_4HCl_5 + 2\,Cl = C_4Cl_6 + HCl$

wonach man denselben als fünffach gechlortes Aethylchlorür ansehen könnte.

Diese Verbindung bildet sich gleichfalls in Folge ähnlicher Substitutionen durch Einwirkung von Chlor auf das Oel des ölbildenden Gases, zuletzt im Sonnenlichte (vergl. Kohlenwasserstoffe Bd. IV, Seite 553, siehe weiter unten). Malaguti[1]) hat das Kohlenstoffsuperchlorür erhalten durch Einwirkung des Chlors auf Amyloxyd im directen Sonnenlichte und in der Wärme, indem er das nach vollendeter Einwirkung erhaltene Product mit alkoholischer Kalilösung behandelte, wobei sich viel Chlorkalium bildete; auf Zusatz von Wasser schied sich dann der Anderthalb-Chlorkohlenstoff, mit anderen chlorhaltigen Substitutionsproducten und Valeriansäure verunreinigt, aus. — Ferner erhält man diesen Chlorkohlenstoff bei Einwirkung von Chlor auf schwefligsaures Aethyloxyd im Sonnenlichte (Ebelmen und Bouquet). — Aether wird durch überschüssiges Chlor in der Sonne bald in Anderthalb-Chlorkohlenstoff und Chloraldehyd, bald in fünffach gechlorten Aether verwandelt, welcher aber bei der Destillation ebenfalls in Anderthalb-Chlorkohlenstoff und Chloraldehyd zerfällt (Regnault, Malaguti). — Leblanc[2]) erhielt denselben durch Einwirkung von Chlor auf Essigäther, erst im Schatten, darauf im Sonnenlichte. — Bouis[3]) beobachtete die Bildung dieses Chlorkohlenstoffes bei Einwirkung von Chlor im Sonnenlichte auf eine siedende Lösung von Cyanquecksilber, wobei es sich im *status nascens* mit Chlorcyan verbindet; beim Erhitzen dieser Verbindung destillirt der Anderthalb-Chlorkohlenstoff über und schiefst nach wiederholten Destillationen in Krystallen an.

Am vortheilhaftesten stellt man den Anderthalb-Chlorkohlenstoff in gröfseren Mengen dar, indem man, nach Faraday, das Oel des ölbildenden Gases in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche dem Sonnenlichte aussetzt, unter öfterem Zufügen von wenig Wasser, um das erzeugte chlorwasserstoffsaure Gas zu absorbiren, und unter öfterem Erneuern des Chlorgases, so lange sich dieses noch verändert. Hierauf wäscht man die gebildeten Krystalle zur Entfernung der meisten Chlorwasserstoffsäure mit Wasser, presst sie zwischen Papier aus und erhitzt zum Sublimiren. Das Sublimat löst man in Weingeist und verfährt darauf wie im Bd. II, S. 223 angegeben ist.

Gleichfalls in reichlicher Menge erhält man jene Verbindung, nach Regnault, wenn man Weingeist mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure erhitzt, das entweichende Chloräthylgas zur Reinigung durch Wasser und Schwefelsäure leitet und in einer Flasche, unter Einwirkung der Sonne, mit Chlorgas zusammentreten lässt.

---

[1]) Annal. de Chim. et Phys. [3] XXVII, p. 417.
[2]) Annal. de Chim. et Phys. [3] T. X, p. 197.
[3]) Annal. de Chim. et Phys. [3] T. XX, p. 446.

Digitized by Google

Der Anderthalb-Chlorkohlenstoff löst sich in kochender Salpetersäure und scheidet sich daraus zum Theil beim Erkalten, zum Theil bei Wasserzusatz wieder aus. Seine Lösungen in Salpetersäure oder Weingeist werden durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt. Beim Erhitzen mit Kohle, Salpetersäure, Schwefelsäure, wässerigem Ammoniak, Kali oder Natron erleidet derselbe keine Zersetzung. Er absorbirt in der Kälte kein Ammoniakgas, wird aber in der Hitze dadurch zerlegt (Bineau).

In der Weingeistflamme verbrennt er mit rother Flamme, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure; mit Sauerstoffgas gemengt, durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt das Gemenge in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Chlorkohlenoxyd. Bei wiederholter Destillation oder beim Leiten seines Dampfes durch eine glühende Röhre zersetzt er sich in Einfach-Chlorkohlenstoff und Chlorgas. — Bei mäfsiger Wärme schmilzt er mit Jod zusammen und tritt bei stärkerer Hitze 2 At. Chlor an dasselbe ab, so dass Einfach-Chlorkohlenstoff und Chlorjod entsteht. — Wird der Dampf desselben mit Wasserstoff durch eine glühende Röhre geleitet, so scheidet sich Kohle ab und Chlorwasserstoffgas entweicht. — Mit weingeistigem Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium entwickelt der Anderthalb-Chlorkohlenstoff, schon bei schwachem Erwärmen, mit Heftigkeit Schwefelwasserstoffgas; Chlorkalium scheidet sich ab und bei der Destillation erhält man ein Gemisch von Weingeist und Einfach-Chlorkohlenstoff.

Brom-Chlorkohlenstoff: $C_2 \begin{cases} Cl_2 \\ Br \end{cases}$ oder $C_4 \begin{cases} Cl_4 \\ Br_2 \end{cases}$; *Bromure de Chloréthose* (Malaguti). Diese Verbindung wird, nach Malaguti[1]), erhalten, wenn man Einfach-Chlorkohlenstoff mit Brom dem directen Sonnenlichte aussetzt. In wenigen Augenblicken erstarrt das Ganze zu einer Krystallmasse, welche man durch öfteres Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt. Die Krystallform des Brom-Chlorkohlenstoffs fand Nicklès[2]) übereinstimmend mit der des Anderthalb-Chlorkohlenstoffs, als ein gerades, rhombisches Prisma. Die Krystalle besitzen bei 21° C. ein specif. Gew. = 2,3; schmecken schwach gewürzhaft, fangen bei 100° C. an zu verdunsten, zersetzen sich bei ungefähr 200° C. in Brom und Einfach-Chlorkohlenstoff, und bei Behandlung mit Einfach-Schwefelkalium in Bromkalium und Einfach-Chlorkohlenstoff.

Kohlenstoffchlorid: $C Cl$ oder $C_4 Cl_4$; Einfach-Chlorkohlenstoff; *Protochlorure de Carbone*, *Chloréthose* (Laurent).

Nach Regnault erleidet das Kohlensuperchlorid, wenn man es in Dampfform durch eine glühende Röhre leitet, dieselbe Zersetzung, wie das Kohlensuperchlorür (Bd. II. S. 224). Von dem noch beigemengten Anderthalb-Chlorkohlenstoff befreit man es am besten auf die oben angegebene Weise, nämlich durch Behandlung mit weingeistiger Lösung von Kaliumsulfhydrat.

Das Kohlenstoffchlorid ist unlöslich in Salpeter-, Schwefel- und Chlorwasserstoffsäure und wird von diesen nicht zersetzt; es löst bei mäfsiger Wärme Jod auf mit schön rother Farbe, ohne weitere Veränderung dabei zu erfahren; mit Brom bildet es eine feste Verbindung, den Brom-Chlorkohlenstoff (s. oben); es verschluckt reichlich Chlor-

[1]) Annal. de Chem. et Phys. [3] T. XVI, p. 24.
[2]) Annal. de Chim. et Phys. [3] T. XXII, p. 30.



Digitized by Google

gas unter gelber Färbung; diese lose Verbindung geht im Sonnenlichte in den Anderthalb-Chlorkohlenstoff über. Durch eine stark glühende Röhre geleitet, zerfällt der Einfach-Chlorkohlenstoff in Chlorgas und Kohle; bei mässiger Glühhitze erhält man neben dem Chlor Kohlenstoffchlorür. Er verbrennt nicht beim Erhitzen an der Luft für sich, aber in der Weingeistflamme mit lebhaft gelber Flamme, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure. Der Dampf desselben, mit Wasserstoffgas gemengt, durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt unter Feuererscheinung in Chlorwasserstoffgas und Kohle; elektrische Funken bewirken dieselbe Zersetzung; mit Knallgas durch den elektrischen Funken zersetzt, bildet sich neben Chlorwasserstoffgas noch Kohlenoxydgas. Leitet man den Dampf des Einfach-Chlorkohlenstoffs über glühenden Baryt, so entsteht, unter lebhafter Feuererscheinung, Chlorbaryum, Kohlensäure und wenig Kohle. — Unter einer Schicht von Wasser bildet sich, mit Chlorgas dem Sonnenlicht ausgesetzt, neben Anderthalb-Chlorkohlenstoff zugleich wässerige Trichloressigsäure (Kolbe[1]).

So lässt sich, wie Kolbe gezeigt hat, der Schwefelkohlenstoff durch Chlor in der Glühhitze in Kohlenstoffsuperchlorid, dieses durch Glühen in den Einfach-Chlorkohlenstoff, letzterer durch Chlor und Wasser in Trichloressigsäure und diese endlich durch Kaliumamalgam in Essigsäure verwandeln.

Wie das Kohlensuperchlorid scheint auch das Kohlenchlorid sich mit schwefliger Säure zu: $C\,Cl, SO_2$ zu vereinigen, s. schwefligsaures Kohlenchlorid S. 812.

Kohlenstoffchlorür: $C_2\,Cl$; Kohlenstoffsubchlorid, Halb-Chlorkohlenstoff. Julin beobachtete die Bildung desselben bei der Destillation von rohem Salpeter mit gebranntem Eisenvitriol in einer gusseisernen Retorte, wobei wahrscheinlich das Gusseisen den Kohlenstoff und der rohe Salpeter das Chlor lieferte. — Nach Regnault sublimirt diese Verbindung in feinen, seideglänzenden Nadeln bei wiederholtem Durchleiten von Chloroform, oder Einfach-Chlorkohlenstoff durch ein stark glühendes, mit Porcellanstücken gefülltes Porcellanrohr; man löst die Nadeln in Aether, dampft das Filtrat ab und sublimirt den Rückstand.

Es bildet weifse, zarte, seideglänzende Nadeln; schmilzt, kocht und sublimirt zwischen 175° und 200° C., lässt sich jedoch schon bei 120° C., ohne Schmelzung, in langen Nadeln sublimiren; riecht eigenthümlich, etwas nach Wallrath; ist geschmacklos, in der Kälte fast geruchlos. Verbrennt am Kerzenlichte mit grünblauer Flamme und schwachem Geruche nach Chlor.

Der über Quecksilber mit Sauerstoff gemengte Dampf verbrennt durch den elektrischen Funken entzündet, zu Chlorquecksilber und Kohlensäure oder Kohlenoxyd. — Mit Kupferoxyd geglüht, bildet sich Chlorkupfer, metallisches Kupfer und Kohlensäure. — Ueber glühenden Kalk geleitet, setzt es Kohle ab unter Bildung von Chlorcalcium. Auch Kalium, Phosphor, Eisen und Zinn scheiden aus dem Dampfe in der Glühhitze Kohle ab und nehmen das Chlor auf.

---

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LIV, S. 184.

Digitized by Google

Chlorkohlenunterschwefelsäure, syn. mit Trichlormethyldithionsäure s. d. Bd. IV. S. 252.

Chlornaphtalinverbindungen s. Naphtalin ff.

Chlorochlorsäure s. Chlorsäuren.

*Chloroxaläther s. oxalsaures Methyloxyd, Verwandlungen durch Chlor.

Chloroxethose syn. mit Trichloracetyloxyd s. d. S. 19.

Chloroxethosechlorid syn. mit Trichloracetyloxybichlorid S. 17.

*Chlorphenessäure, Chlorphenissäure ff. s. Phenylsäure, Abkömml.

Chlorpikrin s. Phenylsäure (Trichlorphenylsäure).

*Chlorsäuren. Das Chlor bildet mit Sauerstoff sieben verschiedene Säuren, welche sich durch folgende Formeln ausdrücken lassen.

| | |
|---|---|
| Unterchlorige Säure (Balard), chlorige Säure (Gay-Lussac) . . . . | $ClO$ |
| Chlorochlorsäure (Millon), Euchlorine (Davy), Chloroxydul, zweifach-chlorsaure chlorige Säure . . . . . | $Cl_3O_{13} = ClO_3 + 2\,ClO_5$ |
| Chlorige Säure (Millon) . . . . . | $ClO_3$ |
| Unterchlorsäure (Millon), einfach chlorsaure chlorige Säure . . . . . | $ClO_4 = ClO_3 + ClO_5$ |
| Chlorsäure . . . . . | $ClO_5$ |
| Chlorüberchlorsäure (Millon), zweifach überchlorsaure chlorige Säure . . . | $Cl_3O_{17} = ClO_3 + 2\,ClO_7$ |
| Ueberchlorsäure . . . . . | $ClO_7$. |

Die zweite, vierte und sechste dieser Oxydationsstufen kann man als Verbindungen von einigen anderen ansehen, wie es die Formeln andeuten.

## Unterchlorige Säure.

Formel: $ClO$. Diese niedrigste Oxydationsstufe des Chlors ist ein Bestandtheil der alkalischen Bleichsalze, deren Bleichvermögen aber von dieser Säure abhängig ist. Isolirt wurde sie zuerst i. J. 1835 von Balard dargestellt, welcher auch ihre Zusammensetzung bestimmte. 1842 bestätigte Gay-Lussac die Angaben Balard's und Pelouze gab 1843 eine verbesserte Darstellungsmethode an. Diese besteht einfach darin, dass man gewaschenes und getrocknetes Chlorgas durch ein mit Quecksilberoxyd gefülltes Rohr leitet, welches mit einem engeren Röhrchen verbunden ist, das bis auf den Boden der mit dem Gase der unterchlorigen Säure zu füllenden Flasche hinabreicht. Hierbei wird der Sauerstoff des Quecksilberoxyds durch Clor ersetzt, es bildet sich Quecksilberchlorid und der



Digitized by Google

ausgetriebene Sauerstoff tritt mit einer anderen Menge Chlorgas zu der fraglichen Säure zusammen Wendet man auf nassem Wege bereitetes Quecksilberoxyd an, welches feiner vertheilt ist, als das durch Calcination gewonnene, und wirft man dasselbe in einen mit Chlorgas gefüllten Ballon, ohne gehörig abzukühlen, so findet die Bildung von unterchloriger Säure und Quecksilberchlorid unter lebhafter Licht- und Wärme-Entwickelung statt; aber nicht aller Sauerstoff des Quecksilberoxyds verbindet sich mit Chlor, sondern ein Theil desselben wird frei. Will man die Säure nicht als Gas haben, sondern in ihrer wässerigen Lösung, so bringt man in Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd in einen mit Chlor gefüllten Ballon, filtrirt nach erfolgter Absorption, welche zuweilen so heftig ist, dass das Gefäfs zertrümmert wird, und concentrirt die Flüssigkeit durch Destillation.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Silberoxyd, welches in Wasser vertheilt ist, erhält man chlorigsaures Silberoxyd, welches, durch einen Ueberschuss von Chlor zersetzt, eine mit etwas Chlorsäure verunreinigte Auflösung von chloriger Säure liefert, die durch Destillation im luftleeren Raume concentrirt werden kann.

Der Unterschied zwischen der Einwirkung des Chlors auf die Alkalien und das Quecksilberoxyd besteht demnach darin, dass im ersteren Falle die sich bildende unterchlorige Säure an eine Base gebunden, im anderen Falle aber frei wird.

Die unterchlorige Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas von röthlich gelber Farbe (Pelouze), welches einen penetranten Geruch nach Chlor und Jod besitzt und die Augen und Respirationswerkzeuge heftig reizt. In erhöhter Temperatur zersetzt es sich mit Explosion. Bei 20° unter Null wird es unter gewöhnlichem Luftdrucke zu einer blutrothen Flüssigkeit condensirt, die aber schon bei — 19° wieder in Gasform übergeht. Die condensirte unterchlorige Säure ist schwerer als Wasser und giebt mit demselben nur langsam eine Lösung von orangegelber Farbe. Sie detonirt durch Erschütterung, z. B. durch einen Feilstrich auf dem Rande des Gefäfses, und durch Erhitzen. Das specifische Gewicht des unterchlorigsauren Gases ist beim Gefrierpunkte = 2,977. Wasser von 0° absorbirt davon sein 200faches Volum oder 100 Gramme Wasser nehmen bei völliger Sättigung 77,364 Grm. unterchlorige Säure auf. Die Auflösung ist, je nach ihrer Stärke, gelb bis orangeroth und besitzt ein bedeutendes Bleichvermögen. Sie riecht wie die Bleichsalze, nur weit stärker, und wirkt ätzend auf die Haut. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sie sich allmälig, indem Chlor und Chlorsäure gebildet werden. Im verdünnten Zustande und bei abgehaltenem Licht hält sie sich länger. Erhöhte Temperatur befördert die Zersetzung, doch bleibt sie selbst bei + 100° nur partiell. Unter dem Einflusse der Volta'schen Säule entweicht nur Sauerstoff am positiven Pole und die noch nicht zersetzte Säure geht nicht in Chlorsäure über. Nach einiger Zeit findet sich ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff.

Die unterchlorige Säure gehört zu den kräftigsten Oxydationsmitteln. Arsenik, Phosphor und Kalium brennen in gasförmiger und condensirter unterchloriger Säure mit Flamme, so auch feines Antimonpulver; über grobgekörntem Antimon kann sie hingegen unverändert abdestillirt werden. Die meisten anderen Metalle absorbiren das unterchlorigsaure Gas und bilden Oxychloride. Dabei finden öfters Explo-

Digitized by Google

sionen statt. Mit Kohle detonirt es sogleich zu einem Gemenge von Chlor, Sauerstoff und ein wenig Kohlensäure; mit Wasserstoff gemengt, explodirt es gleichfalls heftig bei Annäherung einer Flamme. In der wässerigen Auflösung der unterchlorigen Säure oxydiren sich Brom und Jod alsbald zu Brom- und Jod-Säure, denen mitunter noch Chlorbrom und Chlorjod beigemengt ist. Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff sind ohne Wirkung. Phosphor, Selen, Schwefel, Arsen und Antimon gehen unter Chlorentwickelung in Säuren über. Kalium entzündet sich auf der Säure; es entsteht Chlorkalium und chlorsaures Kali. Eisen bildet, unter Entbindung von Chlor, Eisenoxyd und Eisenchlorid. Kupfer veranlasst die Entwickelung von Chlor und Sauerstoff, und verwandelt sich in Chlorid und Oxychlorid. Quecksilber wird zu Oxychlorid ohne Gasentwickelung. Silber bildet Chlorsilber, indem Sauerstoff entweicht, Gold und Platin verändern sich nicht. Die niedrigeren Oxydationsstufen der Metalle gehen durch die unterchlorige Säure leicht in höhere über: arsenige Säure wird zu Arsensäure; Manganoxydulsalze geben Mangansuperoxyd, Bleisalze, namentlich essigsaures Bleioxyd, geben Bleisuperoxyd. Schwefelblei wird zu schwefelsaurem Bleioxyd. Mit Ammoniak, Salzsäure und Oxalsäure effervescirt die unterchlorige Säure stark; die organischen Substanzen im Allgemeinen erfahren davon eine heftige Einwirkung, welche oft mit Entwickelung von Chlor und Kohlensäure begleitet ist.

Die unterchlorige Säure besitzt keine grofse Affinität zu den Basen. Kohlensäure und unterchlorige Säure treiben einander gegenseitig aus, je nachdem die eine oder andere mit gröfserer Masse wirkt. Essigsäure und Bromsäure werden von unterchloriger Säure theilweise aus ihren Salzen abgeschieden. Bei der Darstellung der unterchlorigsauren Salze von Kali, Natron, Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia durch directe Vereinigung findet die Neutralisation nur langsam statt, man muss immer kleine Portionen Säure zusetzen, fortwährend schütteln und kalt halten. Temperaturerhöhung und Einfluss des Lichts giebt zur Bildung von Chlorüren und chlorsauren Salzen Anlass, oft unter Entwickelung von Sauerstoff. Ueberschuss an Basis verhindert die Zersetzung und man kann so die Salze mit alkalischer Basis durch Abdampfen im Vacuum bei wenig erhöhter Temperatur trocken erhalten. Sie haben ganz die Farbe und den Geruch der gewöhnlichen Bleichsalze und wirken auch wie diese, nur kräftiger.

## Chlorüberchlorsäure (Millon).

Zweifach chlorsaure chlorige Säure. Formel: $Cl_3 O_{13} = ClO_3 + 2ClO_5$. Diese Säure entsteht bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf chlorsaures Kali. S. d. Art. Euchlorine Bd. II, S. 1046.

## Chlorige Säure,

Formel: $Cl O_3$. Diese Säure wurde zuerst von Millon rein dargestellt. Sie bildet sich durch Reduction der Chlorsäure mittelst gewisser oxydirbarer Körper, welche daraus 2 At. Sauerstoff aufnehmen. Millon benutzt dazu die arsenige Säure. Das Verfahren ist Folgendes: 15 Theile arsenige Säure und 20 Theile chlorsaures Kali werden fein gepulvert und mit Wasser zu einem Brei angerieben. Diesen bringt man in einen Kolben von solcher Gröfse, dass er bis an den Hals gefüllt ist, nachdem man noch 60 Theile Salpetersäure von

Digitized by Google

1,327 specif. Gew., verdünnt mit 20 Thln. Wasser, hinzugefügt hat. Der Kolben wird alsdann mit einem Korke verschlossen, den man mittelst geschmolzenen Kautschuks dicht macht, mit einem Gasleitungsrohr versehen und im Wasserbade allmälig bis höchstens + 50° erwärmt. Das sich entwickelnde Gas der chlorigen Säure leitet man durch ein Chlorcalciumrohr, um es zu trocknen, und fängt es dann in trockenen Glascylindern auf, in welche das Gasleitungsrohr bis auf den Grund eingetaucht ist. Unter Wasser oder Quecksilber lässt es sich nicht auffangen, weil es von beiden absorbirt wird. Bei genauer Beobachtung dieser Vorschrift geht der Process fast ganz ohne Gefahr zu Ende, nur muss die Salpetersäure ganz frei von Schwefelsäure und Salzsäure seyn, weil diese leicht eine Explosion verursachen. Wenn es nicht darauf ankommt, die chlorige Säure frei von Kohlensäure zu erhalten, so kann man zu ihrer Darstellung statt der arsenigen Säure auch Weinsteinsäure anwenden. Millon bringt 1 Theil Weinsteinsäure und 4 Theile chlorsaures Kali ungepulvert in einen Kolben und übergiefst sie darin mit einem Gemisch von 6 Theilen Salpetersäure und 8 Thln. Wasser. Uebrigens verfährt man wie oben. Am reinsten erhält man endlich die chlorige Säure durch gelindes Erwärmen des chlorigsauren Bleioxyds (s. u.) mit Schwefelsäure, welche mit einem gleichen Volum Wasser vermischt ist.

Millon schreibt die Entstehung der chlorigen Säure aus dem chlorsauren Kali nicht der arsenigen Säure und Weinsteinsäure direct zu, sondern diese bilden zunächst aus der Salpetersäure salpetrige Säure, welche dann die Chlorsäure des chlorsauren Kalis zu chloriger Säure reducirt. Weder Chlorsäure noch chlorsaures Kali werden durch Stickstoffoxyd zersetzt, salpetrige Säure aber veranlasst sogleich die Bildung von chloriger Säure aus beiden. Dieselbe Wirkung erfolgt beim Einleiten von Stickstoffoxydgas in ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Salpetersäure, weil sich dann salpetrige Säure bildet. Statt des Stickstoffoxyds kann man übrigens auch eine Menge organischer Substanzen zur Reduction der Salpetersäure anwenden, namentlich Zucker, Gummi, Fibrin, Holz etc. Alkohol bewirkt eine Entzündung und Explosion; Oxalsäure verursacht die Bildung von Unterchlorsäure, eben so wie Schwefelsäure und Salzsäure, trotz der Gegenwart von Salpetersäure, aus dem chlorsauren Kali Unterchlorsäure zu entwickeln fortfahren. Mehrere Metalle, wie Zink, Eisen, Blei, Kupfer, in eine Auflösung von chlorsaurem Kali in Salpetersäure gebracht, verursachen auch die Bildung von chloriger Säure, doch ist es eigenthümlich, dass die Oxydation derselben in dieser Flüssigkeit bei weitem nicht so leicht vor sich geht, als in Salpetersäure allein, und meistens eine Erhöhung der Temperatur erfordert.

Quecksilber erhält sich ganz unverändert in einer solchen Auflösung, ja man kann sogar die schon eingeleitete Reaction zwischen Salpetersäure und Quecksilber durch Zusatz von chlorsaurem Kali gänzlich unterbrechen. Silber, Kupfer und Wismuth verhalten sich ebenso, in geringerem Grade auch Antimon.

Die chlorige Säure bildet ein grünlich gelbes Gas, welches stark zum Husten reizt. Sein specifisches Gewicht ist nach dem Versuch = 2,646, nach der Rechnung 2,733. Es besteht aus 2 Vol. Chlor und 3 Vol. Sauerstoff, von 5 Vol. auf 3 condensirt. Durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz lässt es sich nicht zum Liquidum condensiren;

Digitized by Google

bekommt man bei dem Versuche zuweilen ein wenig Flüssigkeit, so rührt diese von Unterchlorsäure her, womit die chlorige Säure häufig verunreinigt ist. Bei + 57° zersetzt sich das Gas unter mäfsiger Explosion in seine Bestandtheile, wobei zugleich etwas Ueberchlorsäure gebildet wird. Wasser nimmt davon sein 5 — 6faches Volum auf und färbt sich erst grünlich gelb, dann intensiv goldgelb. Die Lösung schmeckt brennend und färbt die Haut gelb. Indigolösung und Lackmus werden davon, wie von dem Gase selbst, entfärbt. Die erstere wird selbst dann noch entfärbt, wenn sie arsenige Säure enthält, da letztere die chlorige Säure nicht zersetzt. Durch diese Reaction unterscheidet sich die chlorige Säure von der Unterchlorsäure, so wie von der unterchlorigen Säure und Millon's Chlorochlorsäure.

Mehrere leicht oxydirbare Körper, wie Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen detoniren, wenn man sie mit dem Gase der chlorigen Säure in Berührung bringt. Jod verwandelt sich damit in ein Gemenge von Chlorjod und Jodsäure; Brom scheint nicht angegriffen zu werden. Kupfer, Blei, Zinn, Antimon, Zink und Eisen erleiden selbst in fein vertheiltem Zustande keine Einwirkung, aber Quecksilber absorbirt das Gas. Die wässerige Lösung des Gases wird von Gold, Platin und Antimon nicht zersetzt, mit Quecksilber giebt sie Oxychlorür, mit Kupfer, Zink und Blei Gemenge von Chlorüren und chlorsauren Salzen; Eisenoxydulsalze werden darin zu Oxydsalzen, Zinnchlorür geht in Zinnchlorid über, Mangansalze werden hyperoxydirt, eben so basisch essigsaures Bleioxyd; Kupfersalze werden grün ohne weitere sichtbare Reaction; Gold- und Platin-Salze bleiben unverändert.

Chlorigsaure Salze. Die chlorige Säure hat nur schwache Affinität zu den Basen, so dass immer erst einige Zeit verstreicht, bis die Vereinigung erfolgt und Farbe und intensiver Geruch der Säure verschwunden ist. Bei dieser Verbindung entsteht kein chlorsaures Salz. Die chlorige Säure wird aus ihren Salzen durch die Kohlensäure ausgetrieben, und in Folge einer solchen Zersetzung durch die Kohlensäure der Luft zeigen sie immer mehr oder weniger den Geruch und Geschmack der chlorigen Säure. Sie sind farblos oder gelblich, die meisten krystallisiren, ohne dabei Wasser aufzunehmen. In Wasser und Weingeist lösen sie sich leicht. Organische Farbstoffe werden davon gebleicht. In Mangansalzen erzeugen sie einen Niederschlag von Superoxyd. Bei längerer Berührung mit Wasser, oder wenn man sie im trockenen Zustande bis zu einem gewissen Grade erhitzt, zersetzen sie sich in Chlormetall und chlorsaures Salz: $3(MO . ClO_3)$ geben $MCl$ und $2(MO . ClO_5)$. Mit verdünnten Säuren entwickeln sie reine chlorige Säure und unterscheiden sich dadurch von einem Gemisch aus chlorsaurem Salz und Chlormetall, wovon eine mit 10 Theilen Wasser verdünnte Schwefelsäure nicht gelb gefärbt wird. Von den Salzen der unterchlorigen Säure sind sie dadurch verschieden, dass sie ihr Bleichvermögen nicht verlieren, wenn man sie mit einer Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure vermischt, was bei diesen der Fall ist.

Chlorigsaurer Baryt: $BaO . ClO_3$. Dieses Salz entsteht durch Sättigung von chloriger Säure mit Aetzbaryt. Bei raschem Abdampfen der Lösung und Beendigung der Verdunstung im Vacuum erhält man es krystallisirt und fast ganz frei von chlorsaurem Baryt. Es ist in Wasser leicht löslich und zersetzt sich bei + 235° in Chlorbaryum und chlorsauren Baryt.

Digitized by

Chlorigsaures Bleioxyd: $PbO . ClO_3$. Dieses Salz erhält man am besten, indem man die mittelst Weinsteinsäure dargestellte, mit Kohlensäure gemengte chlorige Säure durch Aetzbaryt neutralisirt, den kohlensauren Baryt abfiltrirt und die Lösung von chlorigsaurem Baryt mit salpetersaurem Bleioxyd zersetzt, wobei ein Ueberschuss des letzteren zu vermeiden, ein Ueberschuss der chlorigen Säure aber zweckdienlich ist. Man bekommt einen schwefelgelben, schuppigen Niederschlag, der sich gut auswaschen und trocknen lässt. Bei + 125° verpufft das Salz schwach; mit Schwefelwasserstoff giebt es erst Schwefelblei, welches alsbald in schwefelsaures Bleioxyd übergeht. Das chlorigsaure Bleioxyd, obwohl es der Einwirkung der Säuren sonst ziemlich widersteht, eignet sich doch ganz gut zur Darstellung der reinen chlorigen Säure mittelst Schwefelsäure, wie schon angegeben ist. Dabei bleibt ein Rest von chloriger Säure hartnäckig in dem Salze zurück.

Chlorigsaures Kali: $KaO . ClO_3$. Beim Vermischen von Kalilauge mit überschüssiger, chloriger Säure erhält man eine intensiv rothe Flüssigkeit, die beim Concentriren chlorige Säure entwickelt und neutrales chlorigsaures Kali hinterlässt, welches leicht zerfliefst. Setzt man umgekehrt allmälig chlorige Säure zu einem Ueberschusse von Kalihydrat, so erfordert die Bildung des neutralen Salzes längere Zeit, und selbst nachdem die Flüssigkeit schon entfärbt ist, kann man noch durch Ueberoxydation des salpetersauren Bleioxyds die Gegenwart freier chloriger Säure nachweisen. Das Abdampfen der Salzlauge muss rasch geschehen, weil sonst eine vollständige Zersetzung in Chlorkalium und chlorsaures Kali eintritt. Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn es bis zu + 160° erhitzt wird.

Chlorigsaures Natron, $NaO . ClO_3$, ist zerfliesslich, verhält sich sonst wie das Kalisalz, mit dem Unterschiede, dass es erst bei + 250° zersetzt wird.

Chlorigsaures Silberoxyd, $AgO . ClO_3$. erhält man am besten durch Vermischen einer Auflösung von chlorigsaurem Alkali, welches einen kleinen Ueberschuss an Basis enthält, mit salpetersaurem Silberoxyd. Es entsteht ein Niederschlag von chlorigsaurem Silberoxyd, gemengt mit Silberoxyd, den man mit Wasser auskocht. Beim Erkalten der Lösung schiefst das Salz in gelben Krystallschuppen an. Bei + 105° zersetzt es sich mit Explosion. Ein Gemenge desselben mit Schwefel entzündet sich, wenn es mit einem Glasstabe gerieben wird. Ein Ueberschuss an chloriger Säure ist bei Darstellung des Salzes deshalb zu vermeiden, weil derselbe das Silbersalz leicht in Chlorsilber und chlorsaures Silberoxyd zersetzt.

Chlorigsaurer Strontian, $SrO . ClO_3$, ist zerfliefslich und zersetzt sich bei + 208°.

## Unterchlorsäure (Millon),

einfach chlorsaure chlorige Säure. Formel: $ClO_4 = ClO_3 + ClO_5$. Diese Säure ist Band II. Seite 199 unter dem Namen „chlorige Säure“ beschrieben. Man kann sie, nach Millon, fast ohne Gefahr einer Explosion darstellen, wenn man 15 — 20 Theile fein geriebenes chlorsaures Kali in kleinen Partieen und unter beständigem Umrühren in 100 Theilen concentrirte Schwefelsäure einträgt, welche durch eine Kältemischung stark abge-

Digitized by Google

kühlt ist. Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaafsregeln kann das chlorsaure Kali selbst etwas Chlorkalium enthalten, welches sonst leicht eine Explosion veranlasst. Das dickflüssige, unangenehm riechende Gemenge bringt man alsdann in einen Glaskolben, der nur zu einem Drittel davon gefüllt werden darf, indem man dabei sorgfältig eine Verunreinigung des Halses vermeidet, wodurch nachher eine Explosion entstehen könnte. Der Kolben wird vermittelst eines durch geschmolzenes Kautschuk dicht gemachten Korks mit einem Gasleitungsrohr versehen und darauf im Wasserbade zuerst vorsichtig auf + 20°, später auf 30 bis 40° erwärmt. Das sich entwickelnde Gas besteht aus einem Gemenge von Unterchlorsäure, Chlor und Sauerstoffgas. Die Menge der beiden letzteren ist um so gröfser, je gröfser der Ueberschuss an Schwefelsäure und je rascher die Erwärmung. Um die Unterchlorsäure hiervon zu befreien und möglichst rein zu gewinnen, leitet man das Gasgemenge durch ein Glasrohr, welches mit Eis und Kochsalz stark abgekühlt ist. Hierdurch wird die Unterchlorsäure condensirt, Sauerstoff und Chlor entweichen. Um der möglichen Gefahr einer Explosion vorzubeugen, ist es zweckmäfsig, in einem Rohr nicht zu viel von der Säure aufzufangen, sondern deren mehrere nach einander anzuwenden.

Die flüssige Unterchlorsäure hat, nach Millon, eine dem Chlorschwefel ähnliche rothe Farbe. Bei + 20° fängt sie an zu sieden und bildet ein tief grüngelbes Gas, welches sich bei + 60° bis 63° mit heftiger Explosion in Sauerstoff und Chlor zersetzt. Organische Substanzen veranlassen die Zersetzung schon bei niedrigerer Temperatur, dagegen scheint sie durch bloſse Erschütterung nicht bewirkt zu werden. Wasser löst von der gasförmigen Säure bei + 4° sein 20faches Volum auf. Die flüssige Säure vereinigt sich mit eiskaltem Wasser zu einem gelben, festen Körper, welcher eine Verbindung derselben mit Wasser zu seyn scheint, aber bei geringer Temperaturerhöhung die Unterchlorsäure wieder entweichen lässt. Concentrirte stark abgekühlte Schwefelsäure absorbirt die gasförmige Unterchlorsäure stark; wird sie dann aber bis + 10° erwärmt, so findet eine partielle Zersetzung der Säure statt in chlorige Säure und ein Gasgemenge aus 2 Vol. Chlor und 3 Vol. Sauerstoff, welche entweichen, und in Ueberchlorsäure, welche in der Schwefelsäure zurückbleibt. Diese durch einen Ueberschuss an Schwefelsäure bewirkte Zersetzung erklärt es vielleicht, weshalb Stadion die Unterchlorsäure anders zusammengesetzt fand.

Die Unterchlorsäure kann sich mit Basen ohne Zersetzung nicht verbinden. Mit Alkalien zusammengebracht, die übrigens in fester Form oder in concentrirter Lösung leicht eine Explosion zuwege bringen, geht sie langsam in ein Gemenge von chlorsaurem und chlorigsaurem Salze über, indem 2 Atome $ClO_4$ in $ClO_3$ und $ClO_5$ zerfallen. Demnach kann man die Unterchlorsäure als eine Verbindung von 1 At. Chlorsäure mit 1 At. chloriger Säure ansehen.

## Chlorsäure.

Formel: $ClO_5$. S. Bd. II, S. 239.

## Chlorüberchlorsäure (Millon);

zweifach überchlorsaure chlorige Säure. Formel: $Cl_3O_{17} = ClO_3 + 2\,ClO_7$. Trockenes chlorigsaures Gas in trockenen Fla-

Digitized by Google

schen dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, erleidet eine Zersetzung in Ueberchlorsäure, welche sich in Krystallen an den Wänden des Gefäfses absetzt und in ein Gemenge von Sauerstoff und Chlor. Dagegen bildet sich eine röthlich braune Flüssigkeit, wenn man das Gefäfs, worin das Gas befindlich ist, immer kühl hält und nur das zerstreute Licht darauf einwirken lässt. Diese Flüssigkeit nennt Millon Chlorüberchlorsäure. Bei ihrer Darstellung muss man sich hüten, die Flaschen mit fettigen Stöpseln zu schliefsen. Die Säure bildet nämlich mit dem Fette eine schwarze Verbindung, welche die Flaschen beim Oeffnen zertrümmert, wenn nicht zuvor der Hals derselben in heisses Wasser getaucht worden ist.

Die Chlorüberchlorsäure wird durch Abkühlung nicht starr. An feuchter Luft bildet sie einen starken, weifsen Rauch. Im Lichte sowohl als im Dunkeln zersetzt sie sich bald unter Abscheidung von Ueberchlorsäure. Erwärmung hat gleichfalls eine Zersetzung zur Folge, ohne dass dabei eine Explosion stattfindet. Neutralisirt man die Chlorüberchlorsäure gleich nach ihrer Darstellung mit Kali, so erhält man ein Gemenge von 2 At. überchlorsaurem mit 1 At. chlorigsaurem Kali, woraus die angegebene Zusammensetzung folgt.

Auch die Unterchlorsäure, die Chlorochlorsäure, ja selbst die Clorsäure erleiden unter dem Einflusse des Lichts eine Zersetzung, wobei sich Ueberchlorsäure bildet, nur tritt diese hier viel langsamer ein, als bei der chlorigen Säure. Die wässerigen Auflösungen von chloriger Säure, Unterchlorsäure und Chlorochlorsäure verwandeln sich im Lichte allmälig in ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff und in Chlorsäure.

## Ueberchlorsäure.

Formel: $Cl\,O_7$. Der Entdecker der Ueberchlorsäure, Graf Stadion, gab zur Darstellung derselben ursprünglich folgende Vorschrift: Chlorsaures Kali wird bei gelinder Wärme geschmolzen und das geschmolzene Salz entweder als ganzer Klumpen, oder doch in möglichst grofsen Stücken, in einer Retorte mit seinem $3^1/_2$ — 4fachen Gewichte Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew. übergossen. Das Schmelzen des Salzes ist deshalb nöthig, um die Berührungspunkte desselben mit der Schwefelsäure zu vermindern und die nachher erfolgende Reaction zu mäfsigen, die ohne dies mit einer heftigen Explosion und Zertrümmerung des Apparats endigen könnte. Im Anfange entwickelt sich ein gelbes Gas. Sobald dies aufgehört hat, taucht man die Retorte in ein Wasserbad von höchstens + 60°, aber nur so tief, dass blofs das Salzgemenge erwärmt wird. Wenn letzteres farblos geworden, so besteht die Masse aus zweifach schwefelsaurem und aus überchlorsaurem Kali. Die Chlorsäure nämlich, welche von der Schwefelsäure aus einem Theile des chlorsauren Kalis frei gemacht wurde, ist in chlorige Säure zerfallen, welche als Gas entwich und in Sauerstoff, welcher sich auf das nicht zersetzte chlorsaure Kali übertrug und mit demselben überchlorsaures Kali bildete. Dieses Salzgemenge wird in der geringsten Menge kochenden Wassers aufgelöst, bei dessen Erkalten überchlorsaures Kali, als das am schwersten lösliche Salz sich zuerst ausscheidet. Man reinigt dasselbe durch Umkrystallisiren und unterwirft es mit dem gleichen Gewichte Schwefelsäure, welche zuvor mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt worden

Digitized by Google

ist, der Destillation bei einer Temperatur von etwa + 135°. Zuerst kommt Wasser, dann geht langsam verdünnte Ueberchlorsäure über, welche Schwefelsäure enthält, wovon sie durch einen genau abgepassten Zusatz von Barytwasser und nachherige Destillation befreit wird. Sollte sie mit Chlorwasserstoffsäure verunreinigt seyn, so muss eine Rectification über Silberoxyd vorgenommen werden.

Mit gröfserem Vortheil und ganz ohne Gefahr erhält man die Ueberchlorsäure nach folgender Methode: Chlorsaures Kali wird so lange geschmolzen, bis es anfängt teigig zu werden, oder bis sich aus jeder Unze des Salzes 4 Litres Sauerstoffgas entwickelt haben. Der Rückstand besteht dann aus einem Gemenge von überchlorsaurem Kali und Chlorkalium. Ob er noch unzersetztes chlorsaures Kali enthalte, erkennt man daran, dass sich eine herausgenommene Probe mit Salzsäure gelb färbt. In diesem Falle muss das Schmelzen noch fortgesetzt werden. Die Salzmasse löst man hierauf in der möglichst geringen Menge kochenden Wassers auf, bei dessen Erkalten überchlorsaures Kali in kleinen, glänzenden Krystallen anschiefst, die durch Umkrystallisiren von Chlorkalium befreit werden. Man zerreibt dieselben und kocht sie mit einem Ueberschuss von Kieselfluorwasserstoffsäure, welche mit dem Kali unlösliches Kieselfluorkalium bildet und die Ueberchlorsäure frei macht. Diese wird klar abgegossen und zur Reinigung von einem Gehalte an Kieselfluorwasserstoffsäure mit etwas feingeriebener Kieselerde erhitzt, wodurch jene als Fluorkieselgas verflüchtigt wird.

Die auf die eine oder andere Art gewonnene, verdünnte Ueberchlorsäure concentrirt man zunächst durch Destillation im Sandbade. Anfangs geht eine sehr verdünnte Säure über, allmälig aber steigt der Kochpunkt bis zu + 200°; man wechselt die Vorlage und erhält nun eine Säure von 1,65 specif. Gew., welche den höchsten Grad der Concentration dadurch erlangt, dass man sie mit ihrem 4 — 5fachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure mischt und destillirt. Dabei wird freilich viel Ueberchlorsäure in Chlor und Sauerstoff zersetzt, ein Theil derselben geht aber unzersetzt über und bildet im Halse der Retorte eine feste Masse. Wenn das Uebergehende nicht mehr erstarrt, so wechselt man die Vorlage. Das Folgende ist eine wasserhaltige Säure, daher entstanden, dass die Schwefelsäure das Wasser, welches sie anfangs angezogen hatte, wieder hergiebt.

Statt das überchlorsaure Kali mit Kieselfluorwasserstoffsäure zu zersetzen, kann man auch ohne Weiteres 1 At. desselben oder 140 Thle. mit 4 At. Schwefelsäure oder 196 Thln. bei gelinder Wärme der Destillation unterwerfen. Die Masse schmilzt und die abdestillirende Ueberchlorsäure erstarrt in der Vorlage. Man erhält nur wenig, da ein grofser Theil der Säure in seine Bestandtheile zerfällt.

Die Ueberchlorsäure bildet sich aufserdem auf mehrfache Art. So entsteht sie, wenn man wässerige Chlorsäure im Destillationsapparate zu concentriren sucht. Anfangs geht Wasser über und es entweicht ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff, dann kommt verdünnte Ueberchlorsäure. Ferner ist bereits oben erwähnt, dass fast alle Oxydationsstufen des Chlors, wenn sie als Gas, oder in wässeriger Lösung, dem Sonnenlichte ausgesetzt werden, Ueberchlorsäure geben. Aus der Unterchlorsäure und Chlorwasserstoffsäure entsteht sie im Kreise der Volta'schen Säule. Anfangs entwickelt sich am positiven Pole nur wenig Sauerstoff

Digitized by Google

mit Chlor, während am negativen Pole Wasserstoff frei wird; nach und nach vermehrt sich aber die Menge des letzteren, die Flüssigkeit entfärbt sich und enthält jetzt nur Ueberchlorsäure.

Wasserfreie Ueberchlorsäure ist bislang nicht dargestellt. Möglichst entwässert, durch Destillation über concentrirter Schwefelsäure dargestellt, bildet sie vierseitige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung, oder eine weifse talg- oder asbestähnliche Masse, welche bei + 45° C. schmilzt und bei Berührung mit Wasser zischt wie glühendes Eisen. An der Luft zerfliefst sie sehr bald. Die liquide Säure von 1,65 specif. Gewicht ist farblos, raucht etwas an der Luft und kocht bei + 200°. Sie ist von öliger Consistenz, wie concentrirte Schwefelsäure, schmeckt rein sauer und röthet Lackmuspapier, ohne dasselbe zu bleichen. Weder vom Sonnenlicht, noch von Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure oder Chlorwasserstoffsäure erleidet sie eine Zersetzung. Eisen und Zink lösen sich darin mit Entwickelung von Wasserstoff auf. Auf organische Körper wirkt sie stark oxydirend, besonders in der Wärme, doch kann man sie mit Alkohol erhitzen, ohne dass eine Zersetzung der Säure stattfindet. Papier, welches mit der concentrirten Säure getränkt ist, entzündet sich nicht von selbst, verbrennt aber bei Annäherung einer glühenden Kohle mit lebhaftem Funkensprühen. Der Dampf der kochenden Säure entzündet Papier, gegen welches man ihn ausströmen lässt.

Ueberchlorsaure Salze. Die Ueberchlorsäure hat eine grofse Verwandtschaft zu den Basen. Man erhält ihre Salze theils durch directe Verbindung, theils aus dem Kali- und Barytsalz durch doppelte Zersetzung mit auflöslichen Kieselfluormetallen und mit schwefelsauren Salzen. Sie sind alle in Wasser löslich, einige leichter, andere schwerer, zum Theil zerfliefsen sie sogar an der Luft. Diese letzteren lösen sich auch in Weingeist auf. In der Hitze werden sie alle zersetzt, und zwar entweder blofs in Sauerstoff und Chlormetall, oder in Metalloxyd, Chlor und Sauerstoff. Zu dieser Zersetzung ist indess eine höhere Temperatur erforderlich, als zu der der chlorsauren Salze. Auf glühenden Kohlen verpuffen sie, doch minder heftig als die chlorsauren Salze. Von Schwefelwasserstoff erleidet die Ueberchlorsäure in der wässerigen Lösung ihrer Salze keine Zersetzung, auch wird sie von keiner Säure, selbst nicht von concentrirter Schwefelsäure, unter + 100° ausgetrieben.

Ueberchlorsaures Ammoniumoxyd, $NH_4O.ClO_7$, bildet durchsichtige, rechtwinklige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung. Es ist in 5 Theilen Wasser löslich, auch etwas in Alkohol. Durch Abdampfen wird die Lösung des neutralen Salzes sauer, indem sich Ammoniak verflüchtigt. In einem Ueberschusse concentrirter Ueberchlorsäure ist das Salz unlöslich und wird deshalb von jener gefällt.

Ueberchlorsaurer Baryt: $BaO.ClO_7$. Dieses Salz wird entweder durch Neutralisiren von Ueberchlorsäure mit Aetzbaryt oder kohlensaurem Baryt dargestellt, oder durch Zersetzung von überchlorsaurem Zinkoxyd mit Barytwasser. Es krystallisirt in langen Prismen, zerfliefst an der Luft und ist in Wasser und Weingeist leicht löslich. Papier, mit der wässerigen Lösung getränkt, brennt mit grüner Farbe.

Ueberchlorsaures Bleioxyd, $PbO.ClO_7$, krystallisirt in kleinen prismatischen Nadeln, welche aus der Luft kein Wasser anzie-

Digitized by Google

hen und sich in zwei Theilen Wasser lösen. Die Auflösung hat einen zusammenziehenden, süfslichen Geschmack.

Ueberchlorsaures Cadmiumoxyd, $CdO.ClO_7$, ist ein zerfliefsliches Salz, welches jedoch beim Abdampfen seiner Lösung in der Wärme krystallisirt erhalten werden kann. Es ist auch in Alkohol löslich.

Ueberchlorsaures Eisenoxydul, $FeO.ClO_7$, wird durch Fällen von überchlorsaurem Baryt mit schwefelsaurem Eisenoxydul erhalten. Bildet lange farblose Nadeln, welche sich an der Luft lange halten, allmälig aber gelb beschlagen und ein basisches Salz geben.

Das Oxydsalz ist nicht bekannt.

Ueberchlorsaures Kali: $KO.ClO_7$. Die Darstellung dieses Salzes ist schon bei der Ueberchlorsäure angegeben worden. Aufserdem erhält man dasselbe, nach Penny, durch Erhitzen von chlorsaurem Kali mit concentrirter Salpetersäure; imgleichen wenn chlorsaures Kali in den Kreis der Volta'schen Säule gebracht wird. Es bildet klare, wasserhelle, gerade rhombische Säulen, die etwas Verknisterungswasser enthalten. Es schmeckt schwach, dem Chlorkalium ähnlich, und löst sich in 65 Theilen Wasser von $+15^0$. Von kochendem Wasser bedarf es weit weniger. In Alkohol ist es unlöslich. Wegen der Schwerlöslichkeit des überchlorsauren Kali's bildet die Ueberchlorsäure in den Lösungen aller Kalisalze, selbst des Alauns und des Weinsteins, Niederschläge. Auf glühenden Kohlen verpufft das überchlorsaure Kali schwach.

Ueberchlorsaurer Kalk, $CaO.ClO_7$, ist ein sehr zerfliessliches Salz, welches beim Abdampfen in der Wärme in Prismen krystallisirt und auch in Alkohol löslich ist.

Ueberchlorsaures Kupferoxyd, $CuO.ClO_7$. Grofse blaue, an der Luft zerfliefsende Krystalle.

Ueberchlorsaures Manganoxydul, $MnO.ClO_7$, ist nicht krystallisirbar, zerfliesslich und in Alkohol löslich.

Ueberchlorsaures Natron, $NaO.ClO_7$, kann, aufser durch directe Verbindung aus dem chlorsauren Natron, durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure erhalten werden. Es ist zerfliefslich, löst sich in Alkohol und schiefst aus dieser Lösung in durchsichtigen Blättchen, nach Penny in Rhomboëdern an.

Ueberchlorsaures Quecksilberoxydul, $Hg_2O.ClO_7$, krystallisirt in kleinen, concentrisch vereinigten Nadeln, welche sich an der Luft nicht verändern.

Ueberchlorsaures Quecksilberoxyd, $HgO.ClO_7$, krystallisirt beim Verdunsten in der Wärme in farblosen, rechtwinkligen Prismen. Das Salz ist sehr zerfliefslich und löst sich in Alkohol, mit Hinterlassung einer weifsen Substanz, die beim Filtriren roth wird und hauptsächlich aus Quecksilberoxyd besteht. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Abdampfen ein Gemisch von Oxyd- und Oxydul-Salz.

Ueberchlorsaures Silberoxyd, $AgO.ClO_7$, krystallisirt nicht, sondern bildet ein weifses Pulver, welches an der Luft zerfliefst und in Alkohol löslich ist. Die wässerige Lösung bräunt sich im Sonnenlichte. Das trockene Salz lässt sich ohne bedeutende Zersetzung schmelzen und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; in höherer Temperatur entwickelt es aber plötzlich Sauerstoff und hinterlässt Chlorsilber.

Digitized by Google

Ueberchlorsaures Zinkoxyd, $ZnO . ClO_7$, krystallisirt beim Verdunsten in der Wärme in büschelförmig vereinigten Säulen, zerfliefst an der Luft, löst sich in Alkohol. *Wp.*

## Chlorsalpetrige Säure s. Königswasser.

*Chlorschwefel. Bd. II, S. 243, ist angegeben, dass Millon durch lange anhaltende Behandlung von Chlorschwefel mit überschüssigem Chlor ein krystallisirtes Schwefelchlorid erhalten habe, welches in Wasser getaucht, wie glühendes Eisen zische und nur sehr wenig Schwefel dabei absetze. Millon [1]) hat sich später überzeugt, dass dieser Körper sich nur bei Gegenwart von Wasser bildet und Sauerstoff enthält. Er lässt sich auf folgende Art darstellen: In einem Kolben, welcher 4 — 5 Litres feuchtes Chlorgas enthält, schüttet man 20 bis 30 Gramme Chlorschwefel, der mit Chlor vollkommen gesättigt ist, und dann 2 — 3 Gramme Wasser. Das Gefäfs wird tüchtig geschüttelt und 4 — 5 Stunden in ein Kältegemisch von Eis und Kochsalz gestellt. Es bildet sich viel Chlorwasserstoffsäure. Man füllt das Gefäfs von Neuem mit Chlor, kühlt wieder ab und wiederholt dies so oft, bis der Chlorschwefel, welcher sich zuvor meistens dunkler färbt, gröfstentheils in eine krystallinische Masse übergegangen ist. Diese ist noch mit Chlorschwefel und Schwefelsäure verunreinigt. Um sie davon, wenigstens bis auf geringe Spuren, zu befreien, leitet man 10 bis 12 Stunden lang einen Strom von trockenem Chlorgas durch das Gefäfs, indem man zugleich die Krystalle durch glühende, aufsen angelegte Kohlen von einer Wand zur andern treibt. Wegen der Heftigkeit, womit dieser Körper sich mit Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren zersetzt, eignet er sich nicht zur Analyse, wenn er aber längere Zeit in einem zugeschmolzenen trockenen Rohre aufbewahrt wird, so geht er ohne Zersetzung in eine klare, beinahe farblose Flüssigkeit über, die selbst bei — 80° nicht fest wird. Sie zischt nun nicht mehr in Berührung mit Flüssigkeiten, sondern sinkt in Wasser ruhig wie ein Oel zu Boden und geht darin allmälig in Schwefelsäure, schweflige Säure und Chlorwasserstoffsäure über, eine Zersetzung, die mit der Analyse der Verbindung $S_2O_3Cl_2$ in vollkommener Uebereinstimmung ist. Man kann diesen Körper als Unterschwefelsäure betrachten, in welcher 2 At. Sauerstoff durch Chlor ersetzt sind, und ihm demnach den Namen Chlorunterschwefelsäure geben.

Wöhler hat beobachtet, dass zwischen Schwefelchlorür und gröblich zerkleinertem Arsen, Antimon und Zinn ohne äufsere Erwärmung eine heftige Reaction stattfindet, bei welcher Arsenchlorür, Antimon- und Zinn-Chlorid überdestilliren. Auch Operment, Realgar und schwarzes Schwefelantimon geben mit Chlorschwefel, unter freiwilliger Erwärmung, Arsenchlorür und Antimonchlorid; Musivgold wird aber von Chlorschwefel nicht angegriffen. Auf Zink, Eisen, Nickel und Kupfer wirkt er nur langsam ein. *Wp.*

## Chlorüberchlorsäure s. Chlorsäuren.

## Chloruntersalpetersäure s. Königswasser.

## Chlorunterschwefelsäure s. Chlorschwefel.

---

[1]) Annal. de Chimie et de Phys. [3] T. XXIX, p. 233.

Digitized by Google

*Chlorwasserstoffsäure (Vergl. Bd. II, S. 249). Die rohe Salzsäure des Handels wird fabrikmäfsig bereitet, aufserdem dass man sie als Nebenproduct bei der Sodafabrikation gewinnt. Man wendet dazu gusseiserne Cylinder an von 1,66 Meter Länge, 0,5 Meter Querdurchmesser und 0,03 Meter Dicke. Sie müssen überall gleiche Dicke haben und im Guss untadelhaft seyn. Diese Cylinder werden an beiden Enden mit gusseisernen Scheiben von 3 Centimeter Dicke verschlossen, welche im ganzen Kreisumfange eingefugt sind. An diese Scheiben ist auswendig eine Handhabe und eine nach innen sich neigende Röhre angegossen, welche letztere an der Vorderseite des Cylinders zur Aufnahme des Eingussrohrs für die Schwefelsäure, an der Hinterseite aber zur Ableitung des sich entwickelnden Gases in den Condensationsapparat dient. Inwendig versieht man die Cylinder an ihrer oberen Wölbung mit einem Beschlage von Thon, zum Schutz gegen die sauren Dämpfe. Solcher Cylinder sind jedesmal zwei in einen Ofen der Art horizontal eingemauert, dass sie ringsum von der Flamme berührt werden. Mehrere solcher Oefen sind durch Mauerwerk mit einander verbunden und haben einen gemeinschaftlichen Schornstein. Von dem ersten Cylinder führt ein irdenes oder gläsernes Rohr das Gas in eine mit zwei Tubulirungen versehene irdene Flasche, deren zweite Oeffnung das nicht condensirte Gas durch eine gekrümmte Röhre in eine zweite, ähnliche Flasche hinüberleitet. Diese empfängt zugleich das aus dem zweiten Cylinder sich entbindende Gas und entsendet durch eine dritte Oeffnung das in den beiden ersten Flaschen nicht verdichtete Gas in eine dritte, die vom dritten Cylinder gespeist wird u. s. w. Die letzte Flasche führt endlich das in ihr nicht verdichtete Gas in eine zweite Reihe von Flaschen, welche hintereinander aufgestellt sind, bis zur gänzlichen Condensation. Die ganze erste Reihe der Flaschen steht in einem Behälter, durch welchen der Richtung des sich entwickelnden Gases entgegen, fortwährend kaltes Wasser fliefst. Alle Flaschen sind zur Hälfte mit Wasser gefüllt.

In jeden Cylinder bringt man 80 Kilogramme Kochsalz und, nachdem der Deckel eingesetzt und verkittet ist, giefst man 64 Kilogramme Schwefelsäure von 66° Beaumé oder 67° Kilogramm von 64° ein, und erhält nach beendigter Operation aus 100 Theilen Chlornatrium 130 Thle. Salzsäure von 23° Beaumé oder 1,19 specif. Gewicht.

Sowohl die Verhältnisse, in welchem man Kochsalz und Schwefelsäure mischt (1 Aeq. zu 1 Aeq.), als der Apparat, der zu der Operation dient, machen die gewöhnlichen Verunreinigungen der rohen Salzsäure erklärlich, welche aus Chlor, Eisenchlorid, schwefliger Säure, Schwefelsäure oder schwefelsaurem Natron bestehen, zu denen noch Chlorarsenik kommt, wenn die angewandte Schwefelsäure arsenikhaltig ist. Wenn nämlich die Zersetzung des Kochsalzes ein gewisses Maafs erreicht hat, so tritt bei dem vorhandenen Wärmegrade ein Stillstand ein, der erst durch erhöhte Temperatur gehoben wird. Alsdann oxydirt sich aber das Natrium nicht auf Kosten des Wassers der Säure, sondern durch den Sauerstoff der Schwefelsäure selbst. So entsteht einerseits schweflige Säure, andererseits Chlor, welches mit dem Eisen des Apparats Eisenchlorid bildet, das zum Theil mit übergeht und die Säure gelb färbt. Diese Färbung rührt übrigens zuweilen auch von organischen Substanzen her. (Vergl. d. Art. Koniortin.)

Digitized by Google

Aus der rohen Säure, welche alle obgenannten Verunreinigungen, oder nur einige derselben enthält, bereitet man, nach Duflos, eine reine Säure, indem man dieselbe, wenn sie stark raucht, etwas verdünnt, dann etwa $^1/_2$ Procent Schwefeleisen zusetzt und damit eine Zeitlang stehen lässt. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, gießt man sie in eine Retorte ab und destillirt bei gelindem Feuer $^3/_5$ bis $^3/_4$ ab. Das Product ist frei von Arsenik, Chlor und schwefliger Säure; gewöhnlich bemerkt man aber im Retortenhalse einen schmutzig gelben Anflug, von dem auch einzelne Flocken auf der Oberfläche des Destillats schwimmen. Vollkommen klar erhält man die Säure, indem man sie durch ein wenig Baumwolle laufen lässt. Die Destillation muss übrigens mit Vorsicht geleitet werden, damit das Product nicht eisenhaltig werde.

Wollte man die rohe Säure unverdünnt lassen, so würde nachher beim Erhitzen Salzsäuregas frei werden und verloren gehen. Die käufliche Säure hat gewöhnlich ein specif. Gew. von 1,16; setzt man derselben vor der Destillation ein Fünftel Wasser zu, so hat das Destillat nahezu das specif. Gewicht 1,12, wie es die Preußische Pharmakopoe verlangt.

Ein sehr zweckmässiger Apparat, der sich eben so gut auch zur Rectification der Salzsäure eignet, findet sich in dem Artikel Salpetersäure beschrieben.

W. Gregory [1]) hat zur Darstellung reiner Chlorwasserstoffsäure ein sehr einfaches Verfahren angegeben. Man mischt nämlich in einem Kolben 1 Aeq. Chlornatrium mit 2 Aeq. Schwefelsäure, welche bis zum specif. Gew. 1,6 verdünnt ist. Der Kolben wird mit einem Kork verstopft, durch welchen eine zweimal gebogene Glasröhre hindurchgeht, welche etwa $^1/_8$ Zoll unter der Oberfläche des in einer durch Schnee kalt gehaltenen Vorlage befindlichen Wassers mündet. Bei sehr gelinder Hitze gehen zwei Drittel der Salzsäure trocken über, ohne dass nur einmal das Leitungsrohr sich erwärmt, und man kann damit, wenn eine angemessene, nicht zu große Menge Wasser vorgeschlagen ist, leicht eine rauchende Säure von 1,21 specif. Gew. erhalten. Das letzte Drittel ist von der Stärke der destillirten Säure, ungefähr von 1,12 specif. Gew.

Bei Anwendung einer bis zum spec. Gew. 1,6 verdünnten Schwefelsäure statt des concentrirten Vitriolöls, hat man ein Uebergehen derselben in das Destillat nicht zu fürchten; man braucht deshalb auch keine zwischengelegte Waschflasche. Bei gut geleitetem Feuer findet auch weder ein Zurücksteigen des vorgeschlagenen Wassers, noch ein Uebersteigen der Masse in dem Kolben statt, ein Sicherheitsrohr wird dadurch entbehrlich. Der Rückstand im Kolben ist halbflüssig und lässt sich leicht herausschaffen. Ob man auch bei Anwendung einer arsenikhaltigen Schwefelsäure ein reines Product erhalte, ist von Gregory nicht angegeben.

Die Verunreinigung der käuflichen Chlorwasserstoffsäure mit schwefliger Säure kommt sehr häufig, und zuweilen in bedeutendem Maafse vor. Der Geruch entscheidet darüber nicht leicht. Zwar trübt sich eine so verunreinigte Säure, wenn sie mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt wird, selbst wenn nur sehr wenig schweflige Säure vor-

[1]) Annal. der Chemie u. Pharm. XLI. p. 375.

Digitized by Google

handen ist, aber die Trübung kann auch durch Chlor und Eisenchlorid veranlasst werden; man stellt daher die Prüfung besser mit Zinnchlorür nach Wackenroder's Angabe an, indem man die Salzsäure, wenn sie stark raucht, etwas verdünnt, dann in einem Probirglase mit einer hinreichenden Menge Zinnchlorür versetzt und das Glas sogleich mit einer Platte bedeckt, auf deren Unterseite man ein mit etwas Bleizuckerlösung befeuchtetes Papier geklebt hat. Je nach der Menge von schwefliger Säure schwärzt sich das Bleipapier früher oder später, stärker oder schwächer. Wackenroder erklärt diese Reaction so: 1 At. schwefligе Säure zersetzt sich mit 1 At. Zinnchlorür in der Weise, dass 1 At. Zinnsulfür entsteht und der Sauerstoff von jener, wie das Chlor von diesem frei werden. Letzteres trägt sich unmittelbar auf das überschüssige Zinnchlorür über und bildet Zinnchlorid; der Sauerstoff giebt mit der Chlorwasserstoffsäure Wasser und eine neue Menge Chlor, welches ebenfalls Zinnchlorid hervorbringt. Da nun aber immer ein Ueberschuss starker Salzsäure vorhanden ist, so wird das anfänglich gebildete Zinnsulfür von derselben, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, wieder zersetzt.

Statt des Zinnchlorürs kann man in die zu prüfende Säure auch ein Stückchen reine Zinnfolie oder eine Zinkstange hineinbringen. Der Wasserstoff, welcher sich entwickeln müsste, reducirt im Entstehungsmoment die schwefligе Säure und bildet Schwefelwasserstoff, welchen man auf die oben angegebene Weise mit Bleizucker erkennt.

Ein Gehalt an Chlor in der Chlorwasserstoffsäure wird entweder dadurch entdeckt, dass eine solche Säure Blattgold auflöst, oder durch Schütteln mit Quecksilber, was die Bildung von Calomel zur Folge hat. Runge hat eine Methode angegeben, um den Gehalt einer beliebigen reinen Chlorwasserstoffsäure an trockenem Gase zu bestimmen. Man verdünnt nämlich eine abgewogene Menge derselben und theilt das Gemisch in 2 Theile, wovon der eine $^1/_3$, der andere $^2/_3$ beträgt. In beide Theile wird ein gewogenes Stück reinen Marmors gelegt, welches mehr beträgt, als die Säure lösen kann. Wenn die Reaction beendigt ist, so nimmt man den Marmor heraus, spült ihn ab und bestimmt nach dem Trocknen den Gewichtsverlust. Aus letzterem berechnet man den Chlorwasserstoff nach der Proportion: 1 At. kohlensaurer Kalk verhält sich zu 1 At. Chlorwasserstoff, wie der Gewichtsverlust des Marmors zu x. In dem einen Theile muss der Gehalt gerade doppelt so grofs seyn, wie an dem andern.

Nach Bineau giebt es wenigstens zwei bestimmte Hydrate des Chlorwasserstoffs; das eine erhält man, wenn reine rauchende Salzsäure so lange destillirt wird, bis der Siedepunkt constant geworden ist. Es entspricht der Formel $H\,Cl + 16$ aq. Wird durch dieses Hydrat ein Strom getrockneter Luft oder Kohlensäure geleitet, so erhält man das zweite, entsprechend der Formel $H\,Cl + 12$ aq.

Fischer hat die Beobachtung gemacht, dass Salzsäure in einem lufthaltigen Gefäfse dem Sonnenlichte ausgesetzt, theilweise zersetzt wird und dann freies Chlor enthält, wodurch sie fähig wird, Blattgold aufzulösen. *Wp.*

**Cholacrol**, ein indifferentes, von Redtenbacher entdecktes Oel, welches sich bei der Oxydation von Choloidinsäure oder von Oenanthol



Digitized by Google

(Tilley) mittelst Salpetersäure bildet (s. Choloidinsäure, Zersetzungsproducte). *Fe.*

Cholalsäure[1]) von Strecker ist synonym mit der Cholsäure von Demarçay und von Theyer und Schlosser, und mit der Cholinsäure von Liebig[2]); es ist die Säure, welche, mit Glycocoll gepaart, die Cholsäure von L. Gmelin und von Strecker bildet, welche letztere ihrerseits durch Behandeln mit Alkalien gespalten wird in Cholalsäure und Glycocoll (s. Bd. III, S. 241 u. folgende). Die Cholalsäure bildet sich auch in grofser Menge beim Faulen der Galle. Die trockene Cholalsäure ist, nach Strecker, $\dot{H}O.C_{48}H_{39}O_9$; im krystallisirten Zustande enthält sie 2 oder 5 Aeq. Krystallwasser, je nachdem sie aus Aether oder aus Alkohol krystallisirte; die Krystalle, welche sich aus Aether abscheiden, enthalten 2 Aeq. Wasser und sind rhombische Tafeln des geraden rhombischen Systems; aus der alkoholischen Lösung krystallisirt die Cholalsäure, $\dot{H}O.C_{48}H_{39}O_9 + 5\dot{H}O$, in quadratischen Pyramiden mit abgestumpften Seitenecken oder in quadratischen Tetraëdern. Nach Mulder sollte die Cholalsäure $C_{100}H_{81}O_{21}$ ($\dot{H}O.C_{50}H_{40}O_{10}$ nach Berzelius) seyn, es ist jedoch das Atomgewicht der Säure nicht bestimmt.

Von Theyer und Schlosser war früher das Atomgewicht der Cholalsäure zu $\dot{H}O.C_{42}H_{32}O_8$ gefunden. Die Strecker'sche Formel ist jedoch unstreitig als die richtigere zu betrachten.

Zur Darstellung von reiner Cholalsäure wird die Cholsäure (von Gmelin und Strecker) in Barytwasser gelöst; dann noch so viel Barythydrat hinzugesetzt, als sich beim Kochen vollständig löst, so dass die siedende Flüssigkeit fast gesättigtes Barytwasser ist. Die Masse wird darauf in einer Retorte 12 bis 24 Stunden lang gekocht, wobei die Retorte mittelst eines ungefähr 5 Fufs langen Glasrohrs so mit dem Kühlapparat verbunden ist, dass der gröfste Theil des Dampfs sich schon in der Glasröhre condensirt und wieder in die Retorte zurückfliefst. Beim Kochen entwickelt sich nur wenig Ammoniak, und zugleich geht mit den Dämpfen eine nur geringe Menge eines eigenthümlich riechenden, ölartigen Körpers fort; dieser, so wie das Ammoniak, sind secundäre Zersetzungsproducte, welche erst durch weitere Zerlegung eines Theils des Glycocolls entstehen, das aus der Cholsäure abgeschieden wird. Die Flüssigkeit bleibt beim Kochen farblos und klar, beim Erkalten gesteht sie zu einem krystallinischen Brei, einem Gemenge von Barythydrat und cholalsaurem Baryt; der Krystallbrei wird mit heifsem Wasser abgewaschen, und dann mit Salzsäure zerlegt, wobei sich die Cholalsäure harzartig abscheidet.

Das Filtrat und die Auswaschwässer vom Krystallbrei werden mit einem Strom Kohlensäure behandelt, aufgekocht und filtrirt, und aus der Lösung mittelst Salzsäure noch etwas Cholalsäure abgeschieden.

---

[1]) Literatur: Strecker, Annalen der Chemie und Pharm. Bd. LXV, S. 2 u. LXX, S. 158. Pharm. Centralbl. 1848, S. 129. Jahresbericht v. Liebig und Kopp. 1847 u. 1848. S. 902.

Schlieper, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 375; Pharm. Centralblatt 1846. S. 956.

Theyer und Schlosser, Annal. der Chem. u. Pharm. Band XLIV, S. 711.

[2]) Organische Chemie in Anwendung auf Physiologie und Pathologie. 1842. S. 136; Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. XLVII. S. 10.

Digitized by Google

Auch aus dem durch Kohlensäure gefällten kohlensauren Baryt lässt sich durch Ausziehen mit kohlensaurem Ammoniak und Zersetzen des Filtrats mit Salzsäure noch eine dritte, aber kleine Portion von Cholalsäure erhalten.

Die durch Salzsäure abgeschiedene Cholalsäure wird in der Flüssigkeit nach kurzer Zeit fest und zerreiblich, besonders auf Zusatz von Aether; nach dem Zerreiben wird sie mit Wasser abgewaschen, in kochendem Alkohol gelöst und daraus krystallisirt. Sind die Krystalle noch gefärbt, so werden sie gepulvert und mit Aether übergossen, der zunächst den Farbstoff löst (Strecker).

Zur Darstellung der Cholalsäure kann man auch Kalilauge anwenden; gereinigte Galle wird mit verdünnter Kalilauge unter Ersetzung des verdampfenden Wassers mehrere Tage im Sieden erhalten und das Eindampfen so weit fortgesetzt, dass sich, wenn das Kochen lange genug fortgesetzt war, eine seifenartige oder krystallinische Masse aus der Flüssigkeit in Klumpen abscheidet, welche beim Erkalten erhärtet. Diese Masse wird in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und mit Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei sich die reine Cholalsäure in dicken, weifsen, zusammenbackenden Flocken abscheidet; diese werden durch Kochen mit Wasser körnig-krystallinisch. Die Masse wird dann zu Pulver zerrieben, getrocknet und mit Aether zur Entfernung des Farbstoffs ausgezogen, ist dann weifs und giebt, mit Alkohol umkrystallisirt, reine Cholalsäure (Theyer und Schlosser). Die Cholsäure zerfällt beim Kochen mit Baryt oder Kali unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Cholalsäure und Glycocoll (s. Bd. III, S. 241, auch über die Eigenschaften dieser Säure).

Die Cholalsäure löst sich in 4000 Theilen kaltem, in 750 Theilen kochendem Wasser; sie löst sich ferner in 1000 Theilen 70grädigem Alkohol; die alkoholische Lösung wird bei Zusatz von Wasser milchig, bei ruhigem Stehen scheidet sich die Säure allmälig in nadelförmigen, glänzenden Krystallen aus; 1 Theil Säure löst sich in 27 Aether.

Wird die Cholalsäure auf 200° bis 210° erhitzt, so verliert sie 1 Aeq. Wasser und geht in Choloidinsäure ($C_{48}$ $H_{39}$ $O_9$) über; auf 300° erhitzt, verliert sie weiter gegen 3 Aeq. Wasser, unter theilweiser Bräunung, und bildet dann einen Körper von ähnlichen Eigenschaften wie das Dyslysin ($C_{48}$ $H_{36}$ $O_6$). Wird Cholalsäure in einer Retorte rasch destillirt, so bleibt nur eine geringe Menge eines kohligen Rückstandes, und es destillirt ein gelbes Oel über von stark sauren Eigenschaften; es löst sich in Aether und bleibt beim Abdampfen zurück; auch in Alkalien löst es sich, und diese Lösungen geben mit den meisten Metallsalzen amorphe Niederschläge.

Beim Kochen mit Säuren, wie Salzsäure, Oxalsäure, Schwefelsäure, geht die Cholalsäure in Choloidinsäure und Dyslysin über (s. Band III, S. 243). Salpetersäure, selbst concentrirte, wirkt in der Kälte nicht auf Cholalsäure, in der Wärme findet aber selbst bei Anwendung verdünnterer Säure eine sehr heftige Einwirkung statt; es entwickeln sich reichliche Dämpfe von salpetriger Säure, und nach längerem Sieden verschwindet endlich alle Cholalsäure; beim Abdestilliren der Flüssigkeit finden sich keine flüchtigen Producte; wird sie eingedampft, in Wasser gelöst und filtrirt, das Filtrat wieder eingedampft und gelöst und nöthigen Falls wieder eingedampft, bis beim Wiederlösen eine vollkommen klare Flüssigkeit erhalten wird, so bleibt beim



Digitized by Google

Eindampfen eine gummiartige Masse mit allen Eigenschaften und von der Zusammensetzung der von Redtenbacher dargestellten Cholesterinsäure (Schlieper). (S. Cholesterinsäure im Supplement.)

*Fe.*

**Cholalsaure Salze.** Die Cholalsäure löst sich in verdünnten Lösungen der reinen wie der kohlensauren Alkalien; beim Verdampfen bleiben die Salze krystallinisch zurück. Die Salze der erdigen Alkalien und der schweren Metalloxyde sind in Wasser zum Theil schwer löslich, zum Theil unlöslich; Alkohol löst alle cholalsauren Salze. Eine verdünnte wässerige Lösung von cholalsaurem Kali (von 3 Theilen Säure in 100 Thle. Salzlösung) fällt nicht mehr die Barytsalze; Chlorcalcium giebt damit einen dicken, kleisterartigen Niederschlag; Kupferlösung einen bläulich weifsen, Manganoxydulsalz einen weifsen, halbkrystallinischen Niederschlag; die weifsen Fällungen, welche darin durch Quecksilberchlorid, Quecksilberoxydulsalz und Silberlösung hervorgebracht werden, lösen sich zum Theil beim Kochen auf.

Die cholalsauren Salze haben einen stark bitteren aber zugleich etwas süfslichen Geschmack; mit Zuckerlösung und concentrirter Schwefelsäure erwärmt, zeigen sie die violettrothe Reaction der Cholsäure.

Cholalsaures Ammoniak. Wird Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Cholalsäure in Alkohol geleitet, so scheiden sich auf Zusatz von Aether prismatische oder nadelförmige Krystalle ab. Die wässerige Lösung verliert beim Stehen an der Luft, schneller beim Kochen, Ammoniak; wird die Flüssigkeit längere Zeit gekocht, so bleibt eine harzartige, sauer reagirende Menge, die nur noch wenig Ammoniak enthält.

Cholalsaurer Baryt: $BaO . C_{48} H_{39} O_9$. Die Säure wird in überschüssigem Barytwasser gelöst, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt, die Lösung aufgekocht und im Wasserbade abgedampft. Das Salz bleibt hierbei als eine krystallinische, oben warzenförmige, unten seideglänzende Haut zurück. Es löst sich in 23 Thln. kochendem oder 30 Thln. kaltem Wasser; leichter in Alkohol. Es wird durch einen Strom Kohlensäure nach längerer Zeit zersetzt, unter Abscheidung von kohlensaurem Baryt und Cholalsäure; beim Kochen zersetzt dagegen die Säure den kohlensauren Baryt unter Abscheidung der Kohlensäure.

Cholalsaures Kali: $KO . C_{48} H_{39} O_9$. Eine alkoholische Lösung der Säure wird mit Kali genau neutralisirt und dann mit Aether versetzt, wobei in kurzer Zeit sich das Kalisalz in krystallinischen Nadeln ausscheidet. Das Salz löst sich in Wasser und Alkohol leicht auf, die Lösung reagirt schwach alkalisch, beim Verdampfen derselben scheidet sich das Salz wieder krystallinisch ab. Das bei 100° getrocknete Salz verändert sich auch bei 150° nicht.

Cholalsaurer Kalk: $CaO . C_{48} H_{39} O_9$. Wird die wässerige Lösung von cholalsaurem Baryt mit Chlorcalcium versetzt, so bildet sich ein dicker molkiger Niederschlag, welcher auf Zusatz von Aether krystallinisch wird und sich dann wohl auswaschen lässt. Das Kalksalz ist sehr wenig in kaltem, etwas mehr in heifsem Wasser löslich.

Cholalsaures Natron verhält sich ganz wie das Kalisalz.

Cholalsaures Silberoxyd. Das Salz scheidet sich ab, wenn eine verdünnte Lösung von cholalsaurem Baryt (1 Thl. Salz in 100 Thln. Wasser) mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt wird; der weifse

Digitized by Google

Niederschlag löst sich beim Kochen mit Wasser und scheidet sich beim Erkalten wieder krystallinisch ab; in Alkohol ist das Salz leicht löslich. Auf 100° erwärmt schwärzt es sich nach und nach. *Fe.*

*Choleinsäure s. Galle, Bd. III, S. 244.

Cholesterilin ist der Name, welchen Zwenger den von ihm entdeckten, höchst wahrscheinlich isomeren Kohlenwasserstoffen ($C_{28}$ $H_{23}$) giebt, die dadurch entstehen, dass Schwefelsäure dem Cholesterin ($C_{28}$ $H_{24}$ O) die Elemente des Wassers entzieht. Zwenger unterscheidet $_{a, b}$ und $_{c}$ Cholesterilin (s. Cholesterin, Zersetzungsproducte durch Schwefelsäure). *Fe.*

*Cholesterin[1]). Cholestearin. Cholsterin (s. Bd. II, S. 259). Gallenfett wegen äufserer Aehnlichkeit genannt, gehört es seinen Eigenschaften nach durchaus nicht in die Reihe der Fette; es ist ähnlicher dem Paraffin und Naphtalin, und schliefst sich durch seine Zersetzungsproducte mehr den stickstofffreien Säuren der Galle an. Das trockene Cholesterin ist $C_{84}$ $H_{72}$ $O_3$ (Meifsner und Schwendler), oder $C_{28}$ $H_{24}$ O (Heintz), oder $C_{81}$ $H_{69}$ $O_3$ (Zwenger); die wasserhaltigen Krystalle sind $C_{84}$ $H_{72}$ $O_3$ + 2 HO, oder $C_{28}$ $H_{24}$ O + HO, oder $C_{81}$ $H_{69}$ $O_3$ + 2 HO. Welches die wahre Formel für die Zusammensetzung des Cholesterins und seiner Constitution sey, ist deshalb schwer zu entscheiden, weil bis jetzt keine eigentliche Verbindungen bekannt sind, und aus den untersuchten Zersetzungsproducten sich auch keine bestimmte Folgerung ziehen lässt; die Formel $C_{28}$ $H_{24}$ O für das wasserfreie Cholesterin ist die einfachste, und entspricht den Zersetzungsproducten vollständig. Ob das wasserfreie Cholesterin selbst noch das Hydrat eines Kohlenwasserstoffs $C_{28}$ $H_{23}$ ist, darüber lässt sich noch nicht mit Bestimmtheit entscheiden. Das Cholesterin findet sich auch in Karpfeneiern und der Karpfenmilch; man erhält dasselbe hieraus, wenn die getrocknete Milch mit Aether ausgezogen, die Lösung abgedampft und der trockene Rückstand mit Alkohol ausgekocht wird; es krystallisirt aus dieser Lösung (Gobley).

In Verbindung mit Wasser krystallisirt das Gallenfett leicht, wenn eine gesättigte Lösung desselben in Aether mit ihrem halben Volum Alkohol gemischt und die Lösung dem freiwilligen Verdampfen überlassen wird. Es bilden sich grofse, durchsichtige Krystalle in verschiedenartigen Prismen, die dem klinorhombischen System angehören; die Krystalle zeigen sich in der Richtung der Hauptachse zuweilen abnorm verlängert, zuweilen verkürzt. Sie werden beim Er-

---

[1]) Literatur: Redtenbacher, Annal. der Chem. und Pharm. LVII, S. 145. Pharm. Centralblatt. 1846. S. 369.

Meifsner und Schwendler, Annal. der Chem. und Pharm. LIX, S. 107. Journ. f. prakt. Chem. XXXIX, S. 247. Pharm. Centralblatt 1847. S. 28.

Zwenger, Annal. der Chem. und Pharm. LXVI, S. 5 und LXIX, S. 347. — Journ. f. prakt. Chem. XLVI, S. 446 und XLVIII, S. 98. Pharm. Centralblatt 1848. S. 569 und 1849. S. 321. Jahresbericht von Liebig und Kopp. 1847 und 1848. S. 921 und 1849. S. 547.

Heintz, Annal. der Phys. und Chem. Bd. LXXIX, S. 524. Annal. der Chem. und Pharm. LXXVI, S. 366. Pharm. Centralblatt 1850. S. 577. Jahresbericht von Liebig und Kopp. 1850. S. 574

Digitized by Google

wärmen milchweifs, undurchsichtig und perlmutterglänzend; vorsichtig bis zum Schmelzen erhitzt, verlieren sie alles Wasser und zwar 2,8 bis 2,9 Procent oder (nach Heintz) 4,6 bis 5,7 Proc. Schon beim längeren Stehenlassen über Chlorcalcium oder Schwefelsäure können diese Krystalle in einigen Wochen alles Wasser verlieren.

Zersetzungsproducte des Cholesterins, 1) durch trockene Destillation. Wird die Substanz erhitzt, so schmilz sie bei 145°, und erstarrt bei 135°; bis zum Siedpunkte des Quecksilbers vorsichtig erhitzt, bilden sich weifse Dämpfe von unverändertem, wasserfreiem Cholesterin, die sich an den kalten Theilen des Destillats zu einem lockern Schnee verdichten. Bei stärkerem Erhitzen gehen, neben unreinem Cholesterin, Zersetzungsproducte über, die sich zu einem dickflüssigen Oel verdichten; das neutrale Destillat enthält etwas Cholesteron und andere, nicht verseifbare Producte. Wird das Oel für sich destillirt, so erhält man einen leicht flüssigen, bei ungefähr 140° siedenden Kohlenwasserstoff, der gleiche Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, dessen empirische Formel also $C_n H_n$ ist; der Werth von n ist nicht bestimmt. Bei 240° geht noch ein Kohlenwasserstoff über, vielleicht $C_{28} H_{22}$; aber diesem Körper ist etwas eines schwer zu trennenden, sauerstoffhaltigen Oels beigemischt, welches sich an der Luft, unter Sauerstoffabsorption, bräunt. Wird das ursprüngliche ölige Product der trockenen Destillation mit Wasser destillirt, so erhält man ein angenehm nach Geranium riechendes Oel.

Beim Ausziehen des nicht zu stark verkohlten schwarzen Rückstandes von der Destillation des Cholesterins mit Aether erhält man daraus durch Verdampfen desselben ein braunes, sammetartiges Pulver, welches sauerstofffrei ist, und auf 1 Aeq. Wasserstoff nahezu 3 Aeq. (2,9) Kohlenstoff enthält.

Werden die Dämpfe von Cholesterin durch ein schwach glühendes Rohr geleitet, so bilden sich, neben einem dickflüssigen, braunschwarzen Körper, Kohlenwasserstoffgase.

2) Lässt man einen Strom von trockenem Chlorgas auf trockenes, zerriebenes Cholesterin einwirken, so erhitzt sich die Masse, wird gelb und dann braun, während sich reichlich Salzsäure entwickelt. Tritt aber das Chlor langsam zum kalt gehaltenen Cholesterin, so bleibt die Menge weifs und sintert nur zusammen, ist aber dann schwierig vollständig zu zersetzen. Hiezu ist es nöthig, geschmolzenes, gepulvertes Cholesterin in eine grofse, abzukühlende Flasche zu thun, in diese nur wenig Chlorgas treten und dann die Masse stehen zu lassen, bis die Farbe des Chlorgases verschwunden ist, darauf eine neue Menge Chlorgas in die Flasche zu leiten und so mehrere Tage fortzufahren, bis die immer wieder feingeriebene Masse zuletzt mit reinem Chlorgas in der Flasche in Berührung gebracht werden kann. Zeigt sich hier keine Einwirkung mehr, so muss die Masse durch einen Luftstrom von überschüssigem Chlor und Salzsäuregas gereinigt werden. Nach der Länge der Einwirkung enthält das Chlorcholesterin verschiedene Mengen Chlor; drei verschiedene Producte sind bis jetzt untersucht: $C_{84}\begin{Bmatrix}H_{69}\\Cl_3\end{Bmatrix}O_3$, $C_{84}\begin{Bmatrix}H_{63}\\Cl_9\end{Bmatrix}O_3$ und $C_{84}\begin{Bmatrix}H_{60}\\Cl_{12}\end{Bmatrix}O_3$. Die letztere Verbindung ist ein lockeres, weifses Pulver, ohne Geruch und Geschmack; es wird vom Wasser nicht benetzt und nicht verändert, in kaltem absoluten Alkohol schwierig,

Digitized by Google

aber vollständig gelöst; in kaltem Weingeist von 78 Proc. löst es sich nicht; mit wässerigem oder reinem Weingeist erwärmt, schmilzt es zu einer Flüssigkeit, an Farbe und Consistenz dem Eigelb ähnlich; beim stärkeren Erhitzen verdunkelt sich die Farbe. Warmen Aether löst es vollständig auf; beim freiwilligen Verdampfen der Lösung in Aether, oder der kalt bereiteten Lösung in absolutem Alkohol, scheidet es sich in durchscheinenden, weifsen, amorphen Körnern ab. Durch eine kalte weingeistige Lösung von Kali oder Ammoniak erleidet es keine Veränderung; beim Erhitzen damit wird es braun. Das Chlorcholesterin klebt zwischen den Fingern harzähnlich zusammen; bei 60° schmilzt es zu einer gelblichen Masse, beim Erstarren ist es amorph.

3) Das Brom wirkt ähnlich wie Chlor auf Cholesterin ein; durch Einwirkung eines Gemenges von Bromdampf und Luft bildet sich eine gelbliche, lockere Verbindung unter Abscheidung von Bromwasserstoff.

4) Mässig verdünnte Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht auf Cholesterin ein; damit erwärmt, findet eine sehr heftige Reaction statt, und es bildet sich hierbei ein braungelber harziger Körper, der sich bei fortgesetzter Einwirkung in der Salpetersäure löst. Am besten wird die Operation in einer Retorte mit Vorlage vorgenommen; die übergegangene Salpetersäure gieſst man zurück, so lange sich noch eine Einwirkung zeigt; zuletzt werden die flüchtigen Producte durch Destillation mit Wasser von den nicht flüchtigen getrennt. Die flüchtigen Producte sind hauptsächlich Essigsäure und flüchtige fette Säuren, letztere in geringer Menge. Der nicht flüchtige Rückstand wird mit Wasser gelöst, dabei scheidet sich eine geringe Menge eines Weichharzes ab; die wässerige Lösung wird abgedampft und wieder gelöst; bis zur vollständigen Klärung derselben abgedampft, bleibt dann Cholesterinsäure als eine gelbliche, gummiartige Masse zurück; ihre Zusammensetzung ist $C_8H_4O_4$. Die Säure ist hellgelb, dem Kirschengummi ähnlich; sie schmeckt sauer, herb bitter, zieht an der Luft Feuchtigkeit an und wird weich; sie löst sich leicht in Wasser, in Alkohol und in flüssigen Säuren, die Lösung ist gelblich. Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt sie mit rufsender Flamme, in einer geschlossenen Röhre erhitzt, wird sie zerlegt unter Bildung eines braunen, stechenden Dampfes und unter Zurücklassung von Kohle.

5) Lässt man concentrirte Schwefelsäure in der Wärme auf Cholesterin einwirken, so wird es zerlegt unter Bildung fester Kohlenwasserstoffe, die aber leicht weiter zersetzt werden; es entsteht dann schweflige Säure und die Masse wird schwarz, pechartig. Eine langsamere Zersetzung erfolgt, wenn die Schwefelsäure zuerst mit ihrem halben Volum Wasser verdünnt, dann in die 60 bis 70° warme Flüssigkeit Cholesterin gebracht und zu der Mischung darauf vorsichtig concentrirte Schwefelsäure gesetzt wird, bis die ganze Menge des Cholesterins nicht mehr krystallinisch, sondern weich, zusammenhängend und dunkelroth geworden ist. Die weiche Masse ist hauptsächlich unzersetztes Cholesterin, gemengt mit Kohlenwasserstoffen, welche aus dem Cholesterin durch Entziehung der Elemente des Wassers gebildet sind. Hierbei entwickelt sich weder schweflige Säure, noch sonst ein Gas. Das Gemenge von Gallenfett und Schwefelsäure wird mit viel Wasser gemischt, die rothe Farbe der Säure verschwindet, die Masse färbt sich gelblich und quillt im Wasser auf; durch Auswaschen

Digitized by Google

damit wird alle Säure entfernt; die saure Lösung ist farblos und enthält nur Spuren organischer Substanz gelöst.

Die nach dem Waschen mit Wasser zurückbleibende Masse enthält aufser Cholesterin drei einander ähnliche feste Kohlenwasserstoffe, $_a$, $_b$ und $_c$Cholesterilin, die durch Auskochen mit Aether getrennt werden. Dabei bleibt $_a$Cholesterilin ($C_{32}H_{26}$ oder $C_{28}H_{23}$) ungelöst zurück, es bildet eine erdige, weifsliche, beim Befeuchten gelblich werdende Masse, welche geruchlos und geschmacklos und leichter als Wasser ist; sie löst sich nicht darin und kaum in Alkohol; kochender Aether löst eine geringe Menge, so aber, dass es doch aus der Lösung krystallisirt; leichter löst es sich in ätherischen Oelen, besonders in der Wärme; aus der Lösung in Terpentinöl krystallisirt es in weifsen, schwach glänzenden Nadeln; eine siedend gesättigte Lösung von Terpentinöl gesteht beim Erkalten zu einem krystallinischen Brei. Das $_a$Cholesterilin schmilzt bei ungefähr 240°, aber zersetzt sich auch schon bei dieser Temperatur, so dass es selten und nur bei kleinen Mengen durch schnelles Erhitzen gelingt, dasselbe ohne Zersetzung zu schmelzen: es wird dabei gelb und giebt nach dem Erkalten eine gelblich gefärbte, durchsichtige, amorphe und spröde Masse.

Das $_a$Cholesterilin wird von Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur gelöst; beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure wird es ziemlich leicht zersetzt unter Aufblähen zu einer schaumigen Masse, bei fortgesetzter Einwirkung scheint sich Cholesterinsäure zu bilden. Concentrirte Schwefelsäure verbindet sich mit dem Kohlenwasserstoff zu einer röthlichen, weichen, harzartigen Masse, aus welcher Aether oder Wasser einen Theil des Cholesterins unverändert abscheidet, wenn die Säure nicht zu lange einwirkte.

Die nach dem Behandeln des Gemenges von Schwefelsäure mit Cholesterin in heifsem Aether erhaltene Lösung enthält etwas unverändertes Cholesterin, ein wenig $_a$Cholesterilin, hauptsächlich $_b$ und $_c$Cholesterilin; die ätherische Lösung wird mit Alkohol gemischt, wobei die drei Kohlenwasserstoffe niederfallen, während Cholesterin gelöst bleibt. Die Kohlenwasserstoffe werden nochmals in Aether gelöst und diese Lösung wird dem freiwilligen Verdampfen in einem schmalen, hohen Gefäfse überlassen; zuerst scheidet sich das $_b$Cholesterilin krystallinisch aus, erst später schlägt sich $_c$Cholesterilin als eine harzartige Masse nieder.

Das durch Umkrystallisiren gereinigte $_b$Cholesterilin ist $C_{32}H_{18}$ oder $C_{28}H_{23}$, es bildet weifse, glänzende, geruchlose und geschmacklose Blättchen, zuweilen Nadeln, ist leichter als Wasser und darin unlöslich; Alkohol löst nur Spuren, und auch Aether löst es selbst in der Wärme schwer; dagegen löst es sich leicht in ätherischen Oelen. Bei 255° schmilzt es; die farblose Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer durchscheinenden, strahlig krystallinischen Masse. Wird das $_b$Cholesterilin längere Zeit im Schmelzen erhalten, so zersetzt es sich, färbt sich gelb, und krystallisirt nicht mehr beim Erkalten. Gegen Säuren verhält sich das $_b$Cholesterilin ganz wie der $_a$Kohlenwasserstoff, nur ist die Lösung des ersteren in concentrirter Schwefelsäure, in reflectirtem Lichte mehr smaragdgrün und später dunkelgrün, im durchfallenden Lichte rothbraun, während $_a$Cholesterilin mit Schwefelsäure mehr eine schmutzig grüne und dunkelbraune Lösung giebt. Das $_c$Cholesterilin, welches aus der ätherischen Lösung sich harzartig

Digitized by Google

niedergeschlagen hat, wird durch Auflösen in kaltem Aether und Fällen mit Alkohol gereinigt. Es bildet so ein schwach gelbliches, fast weifses, amorphes Pulver; beim freiwilligen Verdunsten einer verdünnten ätherischen Lösung erhält man dasselbe als harzartige Masse. Seine Zusammensetzung ist $C_{27}H_{22}$ oder $C_{28}H_{23}$. Es ist geruch- und geschmacklos, leichter als Wasser; löst sich nicht darin, auch schwierig in Alkohol, dagegen leicht in Aether, in ätherischen und fetten Oelen; schmilzt bei 127°; beim Erkalten bildet es eine durchsichtige, spröde Masse; bei höherer Temperatur wird es zersetzt; unter Zurücklassung von wenig Kohle destillirt dabei ein aromatisch riechendes, ätherisches Oel über. Der Kohlenwasserstoff verhält sich gegen Chlor, Salpetersäure und Schwefelsäure ähnlich wie das $_a$ und $_b$Cholesterilin. Da das Cholesterin durch Einwirkung von nicht ganz concentrirter Schwefelsäure (etwa 45 Proc. Wassergehalt) in Wasser und Kohlenwasserstoff zerfällt, so nimmt Zwenger an, das Cholesterin sey das Hydrat eines Kohlenwasserstoffs $C_{81}H_{66} + 3\,HO$, und die Formel des Cholesterins also $C_{81}H_{69}O_3$. Der Kohlenwasserstoff $C_{81}H_{66}$ sey eine Verbindung von drei Kohlenwasserstoffen, des $_{a,\ b}$ und $_c$Cholesterilins, und zerfalle nach dem Entziehen des Wassers in diese drei Verbindungen: $C_{81}H_{66} = C_{32}H_{26} + C_{22}H_{18} + C_{27}H_{22}$, d. i. die drei Cholesteriline. Die procentische Zusammensetzung der drei Cholesteriline ist nun nahezu dieselbe; es ist gefunden für $_a$Cholesterilin: C = 88,05, H = 12,09; $_b$Cholesterilin: C = 88,29, H = 12,18; $_c$Cholesterilin: C = 87,92, H = 11,99.

Die Differenzen in der gefundenen Menge an Kohlenstoff sind so gering, dass man wohl eben so gut annehmen kann, die drei Kohlenwasserstoffe seyen isomer, und nimmt man die Formel des Cholesterins $C_{84}H_{72}O_3$, so zerfiele dieses durch Einwirkung von Schwefelsäure in $3\,HO$ und $3\,(C_{28}H_{23})$; diese Formel für die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffes würde 87,96 Kohlenstoff und 12,04 Wasserstoff verlangen (Heintz). Weitere Untersuchungen müssen die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe feststellen.

6) Phosphorsäure zerlegt das Cholesterin in ganz gleicher Weise wie Schwefelsäure; es wird Wasser entzogen und mehrere Kohlenwasserstoffe abgeschieden, von derselben Zusammensetzung wie die Cholesteriline; Zwenger hat diese Kohlenwasserstoffe dargestellt und Cholesterone genannt.

Wird ein Theil Cholesterin mit 6 bis 8 Thln. starker Phosphorsäure (von etwa 60 Proc. Wassergehalt) bis auf etwa 137° erhitzt, so schmilzt das Cholesterin und wird schnell zersetzt; fährt man zu lange mit dem Erhitzen fort, so bilden sich secundäre Zersetzungsproducte. Es darf daher die Temperatur nicht über den Schmelzpunkt erhöht und das Erwärmen nicht zu lange fortgesetzt werden. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser verdünnt und ausgewaschen; die Phosphorsäure enthält nur Spuren organischer Substanz in Lösung und das Cholesterin ist in eine schmutzig weisse, knetbare Masse verwandelt. Diese Masse wird wiederholt mit Alkohol ausgekocht, dabei löst sich zuerst noch etwas Phosphorsäure neben wenig $_a$Cholesteron, die erste Lösung giebt dasselbe daher weniger rein; aus den späteren Lösungen krystallisirt es reiner. Der mit Weingeist ausgekochte und darin unlösliche Rückstand wird mit Aether behandelt, aus welcher Lösung beim Erkalten und Verdunsten $_b$Cholesteron sich ausscheidet. Aufser diesen

Digitized by Google

beiden Producten bildet sich noch ein harzartiger Körper, der theils im Alkohol, theils im Aether gelöst bleibt; die Menge dieses Körpers, der zuweilen farblos und durchsichtig erhalten wird, ist meistens gering; er bildet sich in gröfserer Menge, wenn das Cholesterin mit der Phosphorsäure zu lange oder zu stark erhitzt wurde. — Das $_a$Cholesteron bildet sich stets in vorwaltender Menge; es wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{28}H_{23}$. Es krystallisirt in rhombischen, farblosen, durchsichtigen, stark glänzenden Säulen, die oft bis zu einem halben Zoll lang sind; sie haben weder Geschmack noch Geruch, lösen sich nicht in Wasser, in Weingeist um so leichter, je stärker er ist; aus der heifs gesättigten Lösung krystallisirt das Cholesteron in grofser Menge; in Aether, in ätherischen und fetten Oelen ist es leicht löslich. Es schmilzt bei 68°, siedet bei höherer Temperatur und destillirt fast unverändert über; das ölige Destillat erstarrt krystallinisch. Es lässt sich entzünden und brennt mit rufsender Flamme. Chlor, Salpetersäure und Schwefelsäure wirken ganz ähnlich auf diesen Kohlenwasserstoff wie auf Cholesterilin.

Das aus Aether krystallisirte $_b$Cholesteron hat dieselbe Zusammensetzung wie das $_a$Cholesteron, es bildet weifse, seideglänzende Nadeln, die in einander verfilzt sind; sie sind ohne Geruch und Geschmack, leichter als Wasser, lösen sich nicht darin, kaum in Weingeist, und selbst schwer in kaltem Aether, leichter in der Wärme; eine siedend gesättigte ätherische Lösung bildet beim Erkalten eine gallertartige, sehr voluminöse Masse, die beim Auspressen und Trocknen bedeutend zusammenschrumpft. Das $_b$Cholesteron löst sich leicht in ätherischen und fetten Oelen, schmilzt bei 175°, und unterscheidet sich dadurch von dem bei 255° schmelzenden Cholesterilin, mit welchem es sonst grofse Aehnlichkeit hat. Nach dem Erkalten erstarrt es krystallinisch; bei höherer Temperatur destillirt, wird es gröfstentheils zersetzt; es brennt mit rufsender Flamme. Die Einwirkung von Chlor, Salpetersäure und Schwefelsäure ist die gleiche wie bei den anderen Kohlenwasserstoffen. *Fe.*

*Cholesterinsäure (s. Bd. II, S. 260) hatten Pelletier und Caventou eine krystallisirbare Säure genannt, die durch Oxydation von Cholesterin mit Salpetersäure erhalten seyn, und in deren Zusammensetzung Untersalpetersäure eingehen sollte. Andere Chemiker haben eine solche Säure nicht darstellen können. Redtenbacher hat durch Einwirkung von Salpetersäure auf Cholesterin unter verschiedenen Umständen eine Säure erhalten, die nicht krystallisirt und keinen Stickstoff enthält. Diese Säure nennt er Cholesterinsäure (s. Cholesterin, Zersetzungsproducte). Dieselbe Säure entsteht bei der Oxydation von Hyocholinsäure (Gundelach und Strecker[1]) und von Cholsäure (Schlieper[2]) mit Salpetersäure.

Die Cholesterinsäure, $C_8H_4O_4$, hat die gleiche Zusammensetzung wie die Pyrogallussäure, $C_6H_3O_3$, oder, nach Campell, $C_8H_4O_4$, mit der sie sonst aber keine Aehnlichkeit hat. *Fe.*

---

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. LXII, S. 226. Pharmac. Centralblatt 1847. S. 901.

[2]) Annal. der Chem. und Pharm. LVIII, S. 375.

Digitized by Google

Cholesterinsaure Salze. Die Cholesterinsäure zeigt fast dieselben Reactionen wie die Choloidansäure. Sie bildet mit den Alkalien und alkalischen Erden in Wasser lösliche, aber unkrystallisirbare Salze; die Salze mit den farblosen, schweren Metalloxyden sind gelbliche Niederschläge; das cholesterinsaure Eisenoxyd ist ein gelbbrauner, das Kupfersalz ein zeisiggrüner Niederschlag.

Cholesterinsaures Silberoxyd ist $AgO \cdot C_8H_4O_4$; es schlägt sich beim Fällen von cholesterinsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd in gelblichen Flocken nieder, im Wasser ist es beim Kochen etwas löslich, besser löst es sich in kochendem Wasser auf Zusatz von salpetersaurem Ammoniak; beim Erkalten scheidet es sich in krystallinischen Krusten ab. *Fe.*

Cholesterone nennt Zwenger die Kohlenwasserstoffe, welche durch Zersetzung des Cholesterins mittelst Phosphorsäure, in Folge von Wasserentziehung, entstehen; sie sind unter einander isomer, und unzweifelhaft isomer mit den Kohlenwasserstoffen, welche bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Cholesterin entstehen (s. Cholesterin, Zersetzungsproducte durch Phosphorsäure). *Fe.*

Cholestrophan nennt Rochleder den von Stenhouse entdeckten Körper, welchen Letzterer durch Einwirkung von Salpetersäure auf Theïn, Rochleder aber durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor auf Caffeïn erhielt. Der Name ward gewählt wegen der grofsen Aehnlichkeit des Körpers mit Cholesterin; Stenhouse vergleicht ihn mit Wallrath oder Naphtalin. Seine Zusammensetzung ist $C_{10}H_6N_2O_6$; es entsteht aus der Amalinsäure durch Aufnahme von Sauerstoff. Beim Kochen mit Kali zerfällt es in Ammoniak oder vielleicht in Aethylamin, während sich Kohlensäure und Oxalsäure bilden, demnach verhält sich das Cholestrophan wie eine Harnstoffverbindung, und es wäre zu betrachten als eine gepaarte Parabansäure:

$$\underbrace{C_{10}H_6N_2O_6}_{\text{Cholestrophan.}} = C_4H_4 + \underbrace{C_6N_2O_4 \cdot 2\,HO}_{\text{Parabansäure.}}$$

*Cholinsäure (vergl. Bd. II, S. 260 u. Bd. III, S. 243) ist, nach Berzelius, ein Zersetzungsproduct des Bilins, welches sich durch Einwirkung von Säuren bildet, sich aber auch schon in der Galle selbst findet. Um Cholinsäure aus der Galle zu erhalten, wird diese mit Alkohol versetzt und mit Bleizucker gefällt, das Filtrat davon giebt, mit Bleiessig versetzt, einen pflasterähnlichen Niederschlag, der nach dem Auskneten im Wasser und Auskochen mit Alkohol kohlensaures und cholinsaures Bleioxyd ist. Die Cholinsäure ist, nach Mulder und Berzelius, $HO \cdot C_{50}H_{38}O_8$; ein Barytsalz mit Ueberschuss an Säure soll $BaO \cdot C_{50}H_{38}O_8 + HO \cdot C_{50}H_{38}O_8$ seyn; es ist aber sehr zweifelhaft, ob die Substanzen rein waren. Nach Strecker ist kaum zu zweifeln, dass die sogenannte Cholinsäure von Berzelius ein Gemenge ist von Choloidinsäure und Dyslysin in wechselnden Verhältnissen, welches sich bildet bei der Einwirkung von kochender Salzsäure auf Choloidinsäure, und welches bei fortgesetzter Einwirkung in

Digitized by Google

Dyslysin übergeht. Die Cholsäure von Demarçay (Cholalsäure von Strecker) ist von Liebig als Cholinsäure [1]) bezeichnet worden.

*Fe.*

Choloidansäure, von Redtenbacher entdeckt, als nicht flüchtiges Zersetzungsproduct der Choloidinsäure durch Salpetersäure (s. Choloidinsäure, Zersetzungsproducte).

*Choloidinsäure [2]) (s. Bd. II, S. 261). Diese harzartige Säure ist ein Zersetzungsproduct der Cholsäure oder Gallensäure beim Kochen mit nicht zu verdünnten Säuren; nach Mulder und Berzelius ist sie nur ein Gemenge, aber in ziemlich constanten Verhältnissen, von Cholinsäure und Fellinsäure; die Fellinsäure von Berzelius stimmt im Wesentlichen mit der Choloidinsäure überein. — Theyer und Schlosser hatten für die Choloidinsäure die Zusammensetzung $C_{60}H_{50}O_{11}$ gefunden, Strecker hat ihr die Formel $C_{48}H_{39}O_9$ gegeben, welche wir als richtig ansehen müssen und wornach sie aus Cholsäure ($C_{52}H_{48}NO_{12}$) mittelbar entsteht, indem diese bei Einwirkung von Säuren sich zuerst spaltet in Glycocoll ($C_4H_5NO_4$) und den Körper $C_{48}H_{38}O_8$, aus welchem letzteren durch Aufnahme von 1 Aeq. Wasser Choloidinsäure entsteht. Die Choloidinsäure enthält 1 Aeq. Wasser weniger als die Cholalsäure und entsteht daher auch beim Erhitzen derselben auf 210° (s. Bd. III, S. 243). Die Choloidinsäure ist eine schwache Säure, die sich mit Basen ohne Abscheidung von Wasser verbindet, daher die in den Salzen enthaltene Säure die gleiche Zusammensetzung hat wie im freien Zustande. Gerhardt nimmt aber ohne analytische Beweise die Choloidinsäure für $HO \cdot C_{48}H_{38}O_8$, die choloidinsauren Salze für $C_{48}H_{37}O_7 \cdot MO + 2\,HO$ an.

Die Choloidinsäure bildet sich auch beim Faulen von Menschen- und Schweinsgalle und zwar in grofser Menge (Gerup und Besanez). Zur Darstellung von reiner Choloidinsäure wird Cholsäure (Gmelin) mit concentrirter Salzsäure erhitzt; die Säure trübt sich bald, es scheiden sich ölartige Tropfen von Cholonsäure ab. Fährt man aber jetzt mit dem Kochen fort, so wird die anfangs flüssige Masse allmälig fester und bleibt zuletzt in der kochenden Lösung ungeschmolzen. Der Niederschlag wird sodann mit Wasser abgewaschen, in Alkohol gelöst und daraus durch Wasser gefällt, nochmals in Alkohol gelöst und mit Aether niedergeschlagen. Die so erhaltene Choloidinsäure ist weifs oder weifslich und pulverisirbar, sie löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, aber schwierig in Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Zusatz von Wasser milchig, nach und nach scheidet die Säure sich harzartig daraus ab. Die andere Säure schmilzt für sich über 150°, wird aber nach und nach weicher; mit Wasser gekocht, schmilzt sie schon unter 100°.

Verwandlungen der Choloidinsäure. 1) Wird Choloidinsäure längere Zeit mit starker Salzsäure gekocht, so erhält man zuletzt ein harzartiges Product, welches in Alkohol fast unlös-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVII, S. 10.

[2]) Strecker, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, S. 22; Pharm. Centralblatt. 1848. S. 887; Jahresber. von Liebig und Kopp. 1847 und 1848. S. 907.

Digitized by Google

lich, in Ammoniak unlöslich ist und sich dadurch von der Choloidinsäure unterscheidet. Es ist dies das Dyslysin von Berzelius (siehe Bd. III, S. 244). Die Umwandlung der Choloidinsäure in Dyslysin erfordert lange fortgesetztes Kochen, und die ganze Masse geht nur allmälig in den neuen Körper über; daher erhält man eine Reihe zwischen der Choloidinsäure und dem Dyslysin liegender Körper, wechselnde Gemenge dieser Substanzen, welche sich in Alkohol schwer lösen und in Ammoniak aufquellen, ohne sich zu lösen. Die Cholinsäure von Berzelius und Mulder muss als ein solches Gemenge angesehen werden (Strecker).

2) Concentrirte Salpetersäure[1]) wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur, verdünntere beim Erwärmen sehr lebhaft auf Choloidinsäure ein; dauert die Einwirkung lange genug, so entwickeln sich keine salpetersauren Dämpfe mehr. Es bilden sich hierbei eine Reihe von Producten, die von Redtenbacher untersucht sind; manche dieser Producte sind flüchtig, wie Essigsäure, flüchtige fette Säuren und ein flüchtiges Oel, das Nitracrol, von Redtenbacher entdeckt; die nicht flüchtigen Producte sind Oxalsäure, Cholesterinsäure und Choloidinsäure. Am besten wird Choloidinsäure in einem Becherglase mit dem vier- bis fünffachen Volumen starker Salpetersäure übergossen; sobald die Einwirkung aufgehört hat, wird die Masse in eine Retorte gebracht und $^4/_5$ davon abdestillirt; wenn sich hierbei noch viel salpetrige Säure entwickelt, so wird das Destillat nöthigenfalls mit etwas Salpetersäure versetzt, in die Retorte zurückgegossen und nochmals über den Rückstand abdestillirt. Das zweite Destillat wird mit seinem doppelten Volumen Wasser gemengt, auf den Rückstand in der Retorte zurückgegossen und abdestillirt. Dabei erhält man einen weichen krystallinischen Rückstand, welcher noch freie Salpetersäure enthält.

I. Die flüchtigen Producte der Oxydation sind also im Destillat; dieses enthält noch viel Salpetersäure, auf welcher Oeltropfen schwimmen; zugleich hat sich aber auch am Boden ein schweres Oel Nitracrol (von Tilley so genannt, der es durch Oxydation von Oenanthol mit Salpetersäure erhielt[2]) abgeschieden, das einen stechenden, betäubenden Geruch besitzt; dieses schwere Oel wird abgesondert und die wässerige Flüssigkeit dann vorsichtig erwärmt, wobei, unter Entwickelung von Stickoxydgas, noch mehr von dem schweren Oel übergeht. Wird nun die salpetersaure Flüssigkeit mit Kali oder Natron nahezu neutralisirt und dann destillirt, so geht eine saure Flüssigkeit über, auf der ein leichtes Oel schwimmt; aus der sauren Flüssigkeit lässt sich durch Waschen mit Aether noch mehr von dem leichten Oel abscheiden und die Flüssigkeit enthält dann hauptsächlich Essigsäure; das leichte Oel aber ist ein Gemenge flüchtiger Fettsäuren, wie Caprinsäure, Caprylsäure, Valeriansäure und Buttersäure, welche Säuren durch Krystallisiren der Barytsalze getrennt werden können. Capronsäure scheint sich hierbei nicht zu bilden.

Das schwere Oel, Nitracrol, welches sich aus der salpetersauren Flüssigkeit abgesetzt hatte, ist nach dem Waschen mit Wasser

---

[1]) Redtenbacher, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LVII, S. 145; Pharm. Centralblatt. 1846. S. 369. Jahresbericht von Berzelius Bd. XXVI, S. 369.

[2]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXVII, S. 105; Pharm. Centralbl. 1848 S. 645.

Digitized by Google

farblos, sauer, von äusserst stechendem und betäubendem Geruch, so dass es die Augen zu Thränen reizt und Kopfschmerzen verursacht. Es löst sich wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol; wirkt selbst auflösend auf Fette und fette Säuren. Beim Erwärmen wird es zersetzt unter Entwickelung von salpetriger Säure; bei 100° verpufft es schwach mit bläulicher Flamme. Durch Einwirkung von Alkalien wird das Oel sogleich zerlegt in ein indifferentes Oel, das Cholacrol, und in eine Säure, die Nitrocholsäure oder Cholsalpetersäure.

Wird das Nitrocrol vorsichtig mit verdünnter Kalilösung gesättigt (bei Anwendung concentrirter Kalilösung scheiden sich sogleich Krystalle von nitrocholsaurem Kali ab), so scheidet sich das Cholacrol als ein schweres Oel vom Boden ab, während die gelbliche Lösung nitrocholsaures Kali enthält. Das Oel wird mit Wasser gewaschen, bis es neutral reagirt. Seine empirische Formel ist $C_8H_5N_2O_{13}$ oder vielleicht $C_6\left\{\begin{matrix}H_5\\2NO_4\end{matrix}\right\}O_5$; über seine Constitution ist nichts bekannt; es ist dann gelblich, riecht noch stechend betäubend, aber auch schwach zimmtartig, und löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Es verhält sich indifferent gegen Säuren wie gegen Basen; bei 100° wird es zersetzt unter Entwickelung von salpetrigsauren Dämpfen, zuweilen unter schwacher Verpuffung, wobei nur wenig einer nach Fett riechenden Flüssigkeit zurückbleibt.

Die verdünnte Auflösung von nitrocholsaurem Kali wird, nachdem sie einige Tage stehen blieb, um alles Cholacrol abzusetzen, bei sehr schwacher Wärme, oder über Schwefelsäure im Vacuum verdampft. — Das Salz krystallisirt in kleinen, gelben Krystallen; es bleibt eine unkrystallisirbare nach Butter riechende Mutterlauge, die durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt wird, wobei sich Dämpfe von salpetriger Säure entwickeln, und ein Oel in Fetttropfen sich abscheidet, während der Geruch von Blausäure bemerkbar ist; Alkohol zieht aus der Mutterlauge ein den Kalisalzen der flüchtigen fetten Säuren ähnliches Salz aus.

Das nitrocholsaure Kali hat die empirische Formel $KO.C_2HN_4O_9$, über deren Gruppirung noch keine genügende Untersuchung vorliegt. Das nitrocholsaure Kali wird durch Lösen in lauwarmem Wasser und Umkrystallisiren über Schwefelsäure in linienlangen, regelmäfsigen und glänzenden, citronengelben Krystallen erhalten, von derselben Form wie das Blutlaugensalz. Das nitrocholsaure Kali hat einen schwach betäubenden Geruch, lässt sich auf keine Weise ohne Zerlegung vollständig austrocknen; und es wäre daher möglich, dass das Salz trocken wasserstofffrei ist. Beim Trocknen an der Luft, noch leicht unter der Luftpumpe, zerspringen die Krystalle, so wie sie trocken werden, mit ziemlicher Heftigkeit in viele kleine Theile; bei + 100° zerlegt es sich unter schwacher Verpuffung.

Auch in Lösung zerlegt es sich sehr leicht, zuweilen ohne bemerkbare Ursache schon bei gewöhnlicher Temperatur, wobei sich die Flüssigkeit, unter Bildung von Blausäure, violett färbt, und dann violette oder rothe Krystalle eines Kalisalzes liefert. Wird die Auflösung von nitrocholsaurem Kali gekocht, so scheiden sich aus der Lösung beim Verdampfen Krystalle von salpetersaurem Kali ab. Bei Zusatz von verdünnter Säure wird das Salz zersetzt, unter Bildung von salpetriger Säure, Salpetersäure, Blausäure und einem fetten Oel.

Digitized by Google

Durch Metallsalzlösungen wird das nitrocholsaure Kali nicht gefällt.

II. Der nicht flüchtige Rückstand von der Oxydation der Choloidinsäure wird aus der Retorte in ein Becherglas gegossen, wobei er sich beim Erkalten in zwei Schichten theilt. Die leichtere, schaumartige enthält einen weichen, krystallinischen Körper, die Choloidansäure; die darunter stehende saure Mutterlauge wird abfiltrirt (durch Glaspulver) und mit Wasser versetzt, wobei sie eine milchige trübe Beschaffenheit annimmt; es scheidet sich eine weiche, harzartige Masse ab, welche noch nicht völlig oxydirte Choloidinsäure zu seyn scheint. Die von diesem Harz geschiedene klare Flüssigkeit enthält aufser Salpetersäure Oxalsäure und Cholesterinsäure, letztere ein Hauptproduct der Oxydation der Choloidinsäure und vollkommen identisch mit der Säure, welche aus Cholesterin mittelst Salpetersäure erhalten wird (s. Cholesterinsäure). Um die drei letztgenannten Säuren zu trennen, wird die saure Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, und der Niederschlag mit der Mutterlauge, aus welcher er sich abschied, gekocht; dabei bleibt oxalsaures Silberoxyd ungelöst zurück, während aus der siedend filtrirten Lösung beim Erkalten cholesterinsaures Silberoxyd in krystallinischen Krusten sich absetzt. Das Salz wird fein zerrieben und im Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wobei die Cholesterinsäure in Auflösung bleibt.

Der leichtere, die Choloidansäure enthaltende Schaum, welcher beim Abfiltriren der sauren Mutterlauge zurückgeblieben ist, wird durch wiederholtes Auskochen mit Wasser gelöst und krystallisirt; die Krystalle sind zuweilen gelblich, durch Umkrystallisiren aus Wasser werden sie blendend weifs erhalten. Die trockene Choloidansäure ist $C_{16}$ $H_{12}$ $O_7$; ob dieselbe in Verbindung mit Basen Wasser ausscheidet, ist nicht ermittelt, da sie eine so schwache Säure ist, dass sie keine Verbindungen von constanter Zusammensetzung liefert.

Die Choloidansäure krystallisirt aus der siedenden Lösung in haarförmigen, atlasglänzenden Prismen, welche nach dem Filtriren und Trocknen auf dem Filter eine asbestartige Haut bilden. Sie löst sich selbst in heifsem Wasser nur in geringer Menge; die Lösung reagirt sauer; in Alkohol löst sie sich leicht und krystallisirt aus der Lösung in unansehnlichen, körnigen Krystallen. Bei 100° verändert sich das Gewicht der Choloidansäure nicht; weiter erhitzt, schmilzt sie und erleidet Zersetzung; es entwickelt sich ein bitterlich saurer, kratzender Dampf, und ein kohliger Rückstand bleibt. An der Luft erhitzt, entzündet sie sich und brennt mit rufsender Flamme. In warmer Salzsäure oder Salpetersäure löst sich die Choloidansäure ohne Zersetzung.

Die choloidansauren Alkalien sind in Wasser löslich, krystallisiren aber nicht; durch Zusatz von löslichen Salzen der schweren Metalloxyde werden die Verbindungen der Choloidansäure mit den schweren Metalloxyden in Form flockiger Niederschläge erhalten, die sich aber beim Auswaschen zersetzen, so dass sie eine sehr wechselnde Zusammensetzung zeigen. *Fe.*

**Choloidinsaure Salze.** Die Choloidinsäure verbindet sich mit den Alkalien; beim Erhitzen treibt sie Kohlensäure aus der Lösung der kohlensauren Alkalien aus; beim Abdampfen der Lösung von choloidinsauren Alkalien bleibt das Salz als eine gummiartige

Digitized by Google

Masse zurück; die Salze schmecken rein bitter, ohne süfslichen Beigeschmack; sie lösen sich leicht in Wasser wie in Alkohol, nicht in Aether. Mit den Erden und schweren Metalloxyden bildet die Säure in Wasser unlösliche oder schwerlösliche Salze, welche sich überall in Alkohol lösen; diese Verbindungen werden meistens als pflasterartige, klebende Niederschläge erhalten durch Fällen von choloidinsaurem Alkali mit den entsprechenden Metalllösungen. Die Choloidinsäure wird durch schwache Säuren, schon durch einen Strom von Kohlensäure, aus ihren Verbindungen abgeschieden. Die Verbindung der Choloidinsäure mit Basen findet ohne Abscheidung von Wasser statt; die choloidinsauren Salze haben daher dieselbe procentische Zusammensetzung wie die cholalsauren Salze, von welchen sie sich aber durch ihre abweichenden Eigenschaften unterscheiden; so ist namentlich der choloidinsaure Baryt ein amorphes, in Wasser fast unlösliches Pulver; der cholalsaure Baryt dagegen ist löslich in Wasser und krystallinisch.

Choloidinsaurer Baryt, $BaO . C_{48}H_{39}O_9$, wird dargestellt durch Neutralisiren einer Lösung der Säure in Weingeist mit überschüssigem Barytwasser, Abdampfen der Flüssigkeit zur Trockne und Behandeln des Rückstandes mit absolutem Alkohol, worin sich das Barytsalz löst.

Choloidinsaures Bleioxyd, $3PbO . 2(C_{48}H_{39}O_9)$. Choloidinsäure mit Kali gelöst, giebt auf Zusatz von Bleiessig einen weissen Niederschlag; dieser wird ausgewaschen, getrocknet, in kochendem Alkohol gelöst und das Filtrat nach dem Abdampfen bei 120° getrocknet. *Fe.*

**Cholonsäure**, das erste Zersetzungsproduct der Cholsäure (von L. Gmelin) beim Erhitzen mit Salzsäure, von Strecker entdeckt (s. folg. Art. Cholsäure). *Fe.*

***Cholsäure** nennt L. Gmelin zuerst die von ihm aus der Galle mittelst Bleizucker und Bleisalz abgeschiedene krystallisirbare Säure, welche später, von Strecker[1]) genauer untersucht, als eine gepaarte Säure erkannt wurde, welche als Paarling Glycocoll enthält (s. Bd. II, S. 261 und Bd. III, S. 239). Sie findet sich an Natron gebunden in der Galle der meisten Thiere. Die Formel der Cholsäure ist unzweifelhaft $HO . C_{52}H_{42}NO_{11}$; Mulder giebt dafür die Formel $HO . C_{54}H_{43}NO_{12}$; die Analysen der Säure und ihrer Salze, selbst die von Mulder ausgeführten, sprechen für die erstere Zusammensetzung.

(Ueber Darstellung und Eigenschaften der Cholsäure s. Bd. III, S. 239 unter „Galle").

Die Cholsäure wird durch fortgesetztes Kochen mit Kalilauge oder mit Barytwasser zersetzt; es entwickelt sich hierbei nur wenig Ammoniak und es entsteht cholalsaures Salz. Wird bei Anwendung von Baryt die Cholalsäure durch Schwefelsäure abgeschieden, die überschüssige Schwefelsäure dann durch Kochen mit Bleioxydhydrat entfernt und das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt, so wer-

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXV, S. 9. und Bd. LXX, S. 161 u. 166. Jahresbericht von Liebig und Kopp. 1847 und 1848. S. 897 u. f. 1849. S. 536.

Digitized by Google

den beim Verdampfen der von Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit Krystalle von Glycocoll erhalten.

Wird Cholsäure in kalter concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure gelöst, so scheidet sie sich auf Zusatz von Wasser unverändert ab, beim Erhitzen der Lösung aber trübt sie sich und erleidet Zersetzung. Wird ziemlich starke Salzsäure mit Cholsäure bis nahe zum Kochen erhitzt, so scheiden sich ölartige Tropfen ab, welche beim Erkalten der Lösung fest und harzartig werden; die von dem Harze abgegossene Lösung hinterlässt beim Verdampfen nur äufserst geringe Mengen Harz und salzsaures Glycocoll; der harzige Körper, von Strecker entdeckt, von Mulder Cholonsäure genannt, unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung dadurch von der Cholsäure, dass er dieselben Elemente wie diese minus 2 oder 4 Aequivalente Wasser enthält, je nachdem er kürzere oder längere Zeit mit der Säure gekocht wurde; seine Zusammensetzung ist daher $C_{52}H_{41}NO_{10}$ oder $C_{52}H_{39}NO_8$, nach Mulder $C_{54}H_{42}NO_{11}$.

Die harzartige amorphe Cholonsäure wird, um sie von beigemengter Paracholsäure zu reinigen, mit Barytwasser behandelt, das in Wasser unlösliche cholonsaure Barytsalz mit Salzsäure zersetzt und die Säure aus Alkohol umkrystallisirt, wobei sie in glänzenden Nadeln krystallisirt. Die Säure giebt mit Natron ein krystallisirbares Salz: $NaO . C_{52}H_{40}NO_9$; das Barytsalz ist in Wasser unlöslich.

Wird die Cholsäure mit Salzsäure gekocht und damit auch nach der Bildung der Cholonsäure fortgefahren, so wird der anfangs flüssige Niederschlag nach und nach fester und bleibt endlich in der siedenden Flüssigkeit ungeschmolzen. Er besteht dann hauptsächlich aus Choloidinsäure (s. d. Art.), deren Zusammensetzung $C_{48}H_{39}O_9$ ist. Wird die letztere Säure noch längere Zeit mit rauchender Salzsäure gekocht, so bildet sich nach und nach ein indifferenter Körper, das Dyslysin, $C_{48}H_{36}O_6$ (s. Bd. III, S. 244), welches sich nicht in kaltem und sehr wenig in kochendem Alkohol löst. Ehe alle Choloidinsäure in Dyslysin verwandelt ist, erhält man wechselnde Gemenge beider, die von Berzelius und Mulder als Cholinsäure bezeichnet sind. Choloidinsäure und Dyslysin entstehen aus Cholsäure, $C_{52}H_{43}NO_{12}$, indem diese sich spaltet in Glycocoll, $C_4H_5NO_4$, und den Körper $C_{48}H_{38}O_8$, welcher 1 Aeq. Wasser aufnimmt, um Choloidinsäure, oder noch 2 Aeq. Wasser abgiebt, um Dyslysin zu bilden. Um das Glycocoll zu erhalten, wird die salzsaure Flüssigkeit, aus welcher sich die Choloidinsäure abgeschieden hat, zur Trockne verdampft, es bleibt unreines, krystallinisches, salzsaures Glycocoll. Wird die filtrirte Lösung desselben mit Bleioxydhydrat gekocht, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, um das gelöste Blei abzuscheiden, und dann eingedampft, so werden prismatische Krystalle von Glycocoll erhalten. Bei der Zersetzung der Cholsäure durch Kochen mit Salzsäure geht die darin mit Glycocoll gepaart enthaltene Säure $C_{48}H_{38}O_8$, wie es scheint, unmittelbar in Choloidinsäure und Dyslysin über, ohne vorher Cholalsäure, $C_{48}H_{40}O_{10}$, zu bilden (Strecker). *Fe.*

*Chrom. Aequivalentgewicht: 335,091 (Moberg); 328,0 (Regnault); 333,500 (Lefort[1]).



Digitized by Google

Reines metallisches Chrom lässt sich in Form eines dunkelgrauen Pulvers erhalten, wenn man das violette Chromchlorid durch Kalium zersetzt. In dieser Form ist das Metall sehr leicht oxydirbar; an der Luft entzündet es sich schon vor dem Dunkelrothglühen und verbrennt zu grünem Oxyde. — Wird Chromchlorid mit Wasserstoffgas, bei völligem Ausschlusse der atmosphärischen Luft, in der Hitze behandelt, so erhält man, nach Berzelius, neben Chromchlorür auf dem Boden der Glaskugel auch eine glänzende Belegung von metallischem Chrom, das nach Auflösen des Chlorürs in Wasser rein erhalten werden kann. Das so dargestellte Metall ist in Chlorwasserstoffsäure unter Wasserstoffgasentwickelung auflöslich. Die Lösung ist grünes Chromchlorid ($Cr_2Cl_3$). Das durch Kalium aus Chromchlorid dargestellte metallische Chrom zeigt, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, dasselbe Verhalten und wird von Salpetersäure oxydirt. Nach Péligot[2]) löst es sich sogar in verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwickelung.

Das Chrom lässt sich poliren und nimmt dann schönen Metallglanz an. Es ist sehr hart und ritzt das Glas leicht.

Mit Sauerstoff bildet es folgende Verbindungen: Chromoxydul, Chromoxyd, Chromsuperoxyd, Chromsäure und Ueberchromsäure. Einige Chemiker führen noch ein Chromoxydoxydul an, welches aber wohl richtiger als eine Verbindung von Chromoxydul mit Chromoxyd zu betrachten ist; von anderen wird auch das Superoxyd nicht als eine eigenthümliche Verbindung, sondern als chromsaures Chromoxyd angesehen. *Gr.*

### *Chrom, Bestimmung und Trennung desselben von anderen Metallen.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in der neutralen blauen Chromoxydauflösung einen blauvioletten Niederschlag hervor, die darüber stehende Flüssigkeit ist ganz schwach röthlich violett gefärbt. — In der grünen Chromoxydauflösung wird durch dieses Reagens zuerst keine Fällung erzeugt, nach einigen Minuten aber bildet sich ein solcher von voluminöser Beschaffenheit und grüner Farbe. — Setzt man zu einer blauen Chromoxydauflösung eine Auflösung von schwefliger Säure in Wasser, und darauf Ammoniak im Ueberschuss, so erhält man eine blau violette Flüssigkeit ohne einen Niederschlag. Erst nach langer Zeit entsteht ein blauer Niederschlag; es bleibt jedoch noch sehr viel Chromoxyd aufgelöst; durch Kochen entsteht dieser Niederschlag sogleich. — Die grüne Chromoxydauflösung wird durch schweflige Säure, bei Zusatz von Ammoniak sogleich grün gefällt. — Kohlensaure Baryterde fällt schon in der Kälte aus beiden Arten der Chromoxydauflösungen das Oxyd vollständig als grünlichen Niederschlag. — Eine Auflösung von chromsaurem Kali färbt eine saure Chromoxydauflösung dunkel braungelb; beim Zusatz von Ammoniak entsteht dann ein braungelber Niederschlag von Chromsuperoxydhydrat. Ist die Chromoxydauflösung neutral, so entsteht auf Zusatz von chromsaurem Kali sogleich ein gelber Niederschlag von chromsaurem

---

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXXV, S. 106.
[2]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 244.

Digitized by Google

Chromoxyd. — Bei Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Säuren, namentlich von Weinsteinsäure, wird aus Chromoxydauflösungen durch Ammoniak nur ein kleiner Theil des Oxyds als graugrüner Niederschlag gefällt, der sich indessen beim Erhitzen auflöst. Nach dem Erkalten bleibt die Auflösung klar und hat eine smaragdgrüne Farbe.

Versetzt man die Auflösung eines neutralen chromsauren Alkalis mit schwefelsaurem Eisenoxydul, so entsteht ein gelbbrauner Niederschlag, der sich bei grofsem Ueberschuss des Fällungsmittels zu einer grünen chromoxydhaltigen Flüssigkeit auflöst. — Eine Auflösung von Oxalsäure reducirt die Chromsäure, unter Kohlensäureentwickelung, zu Oxyd. — Durch schweflige Säure wird die Chromsäure weit schneller zu Oxyd reducirt, als durch Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoffgas. — Mit einer Bromverbindung und concentrirter Schwefelsäure erhitzt, geben alle Verbindungen der Chromsäure ein rothes Gas, das sich zu einer braunrothen Flüssigkeit verdichtet, die aus reinem Brom besteht. — Eine grofse Menge von organischen Substanzen reducirt die Chromsäure zu Chromoxyd unter Entwickelung von Kohlensäure. Essigsäure bewirkt diese Reduction nicht. Andere nicht saure organische Substanzen, wie Zucker, Alkohol u. s. w., bewirken erst bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure eine rasche und vollständige Reduction. Wird krystallisirte Chromsäure mit starkem Alkohol unter Luftzutritt befeuchtet, so erfolgt eine heftige Zersetzung, von solcher Wärmeentwickelung begleitet, dass sich der überschüssige Alkohol entzündet. Aether wirkt ähnlich.

Hat man das Chrom quantitativ zu bestimmen, und ist dasselbe als Chromsäure in Lösung enthalten, so kann man mit salpetersaurem Baryt oder, wenn die Lösung etwas sauer ist, mit salpetersaurem Bleioxyd die entsprechenden chromsauren Salze fällen und aus dem Gewichte der geglühten Niederschläge die Menge der Chromsäure berechnen. Besonders zu empfehlen ist aber die Methode, die Fällung durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, nachdem vorher die Auflösung durch Salpetersäure neutralisirt worden ist, zu bewirken. Nach dem Glühen bleibt Chromoxyd von schön grüner Farbe zurück.

Nach Vohl[1]) kann die Chromsäure vermittelst der Oxalsäure quantitativ bestimmt werden. Sie wird durch letztere zu Chromoxyd reducirt, während sich die Oxalsäure zu Kohlensäure oxydirt. Aus dem Gewichte der entstandenen Kohlensäure berechnet man die Menge der Chromsäure. Man bedient sich hierbei des Apparates und der Methode, die von Fresenius und Will für die Untersuchung des Braunsteins angegeben worden sind. Hat man ein chlorchromsaures Salz, so muss man, ehe man die Schwefelsäure übertreten lässt, dem Salze Quecksilberoxyd beimischen, um das Freiwerden von Chlor oder Salzsäure zu verhindern. Soll nach dieser Methode das Chrom in einem Chromoxydsalze bestimmt werden, so hat man vor allen Dingen das Chromoxyd in Chromsäure überzuführen. Zu diesem Zwecke löst man das Oxydsalz in Wasser und setzt so lange Kalilauge zu, bis sich

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXIII, S. 398.



Digitized by Google

alles Chromoxydhydrat wieder gelöst hat; alsdann leitet man in die kalt zu erhaltende Lösung so lange Chlor, bis sich die grüne Farbe in eine gelbrothe umgewandelt hat. Darauf setzt man dieser Flüssigkeit überschüssiges Kali zu, dampft im Wasserbade ab und glüht schwach im Platintiegel. Alles chlorsaure Kali wird zersetzt und es bleibt nur chromsaures Kali und Chlorkalium zurück. Dieses löst man auf, bringt es mit Quecksilberoxyd in den Apparat und verfährt wie bei den chromsauren Salzen. — Hat man ein Salz, worin Chromsäure gleichzeitig mit Chromoxyd vorkommt, so bestimmt man zuerst die Kohlensäure, die das Salz liefert, sowie es ist, und berechnet aus deren Menge die Chromsäure; alsdann behandelt man die Flüssigkeit wie ein Oxydsalz, zieht die zuerst erhaltene Menge Kohlensäure von der zuletzt erhaltenen ab und berechnet aus der Differenz das Chromoxyd. — Schwarz[1]) führt das Chromoxyd durch Schmelzen mit Kalihydrat und chlorsaurem Kali in Chromsäure über, reducirt diese durch ein Eisenoxydulsalz und bestimmt aus der Differenz des oxydirten und nicht oxydirten Eisenoxyduls die Menge des vorhandenen Chroms.

Zur Trennung der Chromsäure von Bleioxyd, wenn beide verbunden vorkommen, erwärmt man die Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure und starkem Alkohol, wodurch die Chromsäure in Oxyd verwandelt wird, welches in der Salzsäure aufgelöst bleibt, während das entstehende Chlorblei in der alkoholischen Flüssigkeit unlöslich ist. — Die Trennung des Chromoxyds von den Oxyden des Nickels, Kobalts, Zinks, Eisens und Mangans geschieht, wenn die Verbindungen in Säuren auflöslich sind, am besten durch kohlensaure Baryterde, wodurch das Chromoxyd langsam, aber doch vollständig gefällt wird. Das Eisen muss jedoch in diesem Falle als Oxydul vorhanden seyn.

Der Chromeisenstein wird, nach Abich, vollständig zersetzt, wenn man ihn mit der vierfachen Menge von kohlensaurer Baryterde in einem Platintiegel der stärksten Hitze aussetzt. — Rivot[2]) setzt den fein geriebenen Chromeisenstein vier Stunden lang einer starken Rothglühhitze im Wasserstoffstrome aus, wodurch, nach ihm, alles Eisenoxyd reducirt wird. Nachdem er den Sauerstoffverlust bestimmt hat, behandelt er das Ganze 24 Stunden lang mit verdünnter Salpetersäure, wobei alles Eisen nebst Spuren von Kalk aufgelöst werden, während Chromoxyd, Thonerde, Kieselerde und selbst der Kalk ungelöst bleiben.

Chromsäure und Thonerde lassen sich in sauren Auflösungen durch kohlensaures Ammoniak trennen, wodurch blofs Thonerde niedergeschlagen wird. — In einer Auflösung von Chromoxyd und Talkerde fällt man ersteres am besten durch kohlensauren Baryt. — Hat man Chromsäure und alkalische Erden in sauren Auflösungen, so gelingt die Trennung am besten durch Reduction der Säure mittelst Salzsäure und Alkohol in solcher Menge, dass man durch Fällen mit Schwefelsäure alle alkalischen Erden als schwefelsaure Salze im Niederschlage hat. — Von den Alkalien trennt man das Chromoxyd vermittelst Ammoniak. *Gr.*

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 210.

[2]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 212; Annal. de Chim. et de Phys. [3.] Bd. XXX, S. 188.

Digitized by Google

*Chromchloride. Chrom und Chlor bilden mit einander zwei Verbindungen: ein Chlorür, $CrCl$, entsprechend dem Oxydul, $CrO$, und ein Chromchlorid, $Cr_2Cl_3$, entsprechend dem Oxyde, $Cr_2O_3$. Das letztere ist Bd. II, S. 268 d. W. unter dem Namen Chromchlorür aufgeführt und beschrieben.

Das Chromchlorür, $CrCl$, von Péligot[1]) entdeckt, wird erhalten, indem man wasserfreies Chromchlorid in einem Strome von Wasserstoffgas in einer Porcellanröhre zum Rothglühen erhitzt. Es bildet weifse, seideglänzende Krystalle, die sich in luftfreiem Wasser mit blauer, in lufthaltigem mit grüner Farbe lösen. An der Luft absorbirt es rasch Sauerstoff und verwandelt sich in Chromoxychlorür, $Cr_2Cl_2O$. Aehnlich dem Eisenchlorür absorbirt auch das Chromchlorür in wässeriger Lösung eine grofse Menge von Stickoxydgas.

Chromchlorid: $Cr_2Cl_3$ (Chromchlorür, *Chloretum chromicum*, nach Berzelius). Die wasserfreie Modification wird von kaltem Wasser durchaus nicht angegriffen; in siedendem Wasser giebt es mit der Zeit eine grüne Lösung. Setzt man aber dem kalten Wasser nur eine sehr geringe Menge von Chromchlorür zu, so löst sich, nach Péligot, das Chlorid sogleich im Wasser unter Wärmeentwickelung auf. Aus der grünen Flüssigkeit erhält man durch gelindes Abdampfen unter dem Recipienten der Luftpumpe körnige Krystalle von der Zusammensetzung $Cr_2Cl_3 + 12$ aq.

Die wasserhaltige, lösliche Modification entspricht der Formel: $Cr_2Cl_3 + 9\,HO$. In einem Strome von trockenem Chlorwasserstoffgase erhitzt, verliert es sein Wasser und verwandelt sich in wasserfreies violettes Chlorid.

Aus der Lösung des grünen Chlorids lässt sich durch salpetersaures Silberoxyd der Chlorgehalt in der Kälte nur zu $^2/_3$ ausscheiden, während aus der des violetten alles Chlor sogleich gefällt wird. Durch Kochen verwandelt sich das violette Chlorid rasch in grünes. *Gr.*

Chromcitronensäure[2]) — krystallisirte Citronensäure $= C_{12}H_5O_{11} + 5\,HO$, worin vier Aequivalente Wasser durch Chromoxyd ersetzt sind — nennt Malaguti eine (copulirte) Säure, welche durch Einwirkung von zweifach-chromsaurem Kali auf Citronensäure entsteht und deren Kalisalz folgendermaafsen zusammengesetzt ist: $KO \cdot Cr_2O_3, C_{12}H_6O_{12} + 3\,HO$. Durch doppelte Zersetzung vertauscht dieses Salz seine Basis gegen neue Basen, das Chromoxyd und die Säure sind aber unzertrennbar, so dass diese Verbindung mit allen den Säuren eigenthümlichen Eigenschaften isolirt werden kann. *Gr.*

*Chromeisenstein (*Fer chromaté*, *Chromate of Iron*). Die bisher angestellten analytischen Untersuchungen dieses Minerals ergeben folgende Verhältnisse der Bestandtheile:

---

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. XII, p. 527, und Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LII, S. 244.

[2]) Compt. rend. T. XVI und Journ. für prakt. Chem. Bd. XXIX, S. 2941.

Digitized by Google

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Eisenoxydul | 34,00 | 20,00 | 20,13 |
| Chromoxyd | 42,00 | 54,00 | 60,04 |
| Thonerde | 16,00 | 18,00 | 11,85 |
| Talkerde | 5,00 | 8,00 | 7,45 |
| | 97,00 | 100,00 | 99,47. |

I. Chromeisenstein von Ihami, nach Landerer.
II. Chromeisenstein von Skyro, nach demselben.
III. Chromeisenstein, nach Abich. *Gr.*

*Chromerze. Swindells[1]) giebt zur Darstellung von Chromverbindungen aus seinen Erzen folgende Methoden an: das gepulverte Erz wird mit seinem gleichen Gewichte Kochsalz, oder Chlorkalium, oder Kalkhydrat gemengt, im Reverberirofen geglüht; dann leitet man über die rothglühende Masse einen, auf eine sehr hohe Temperatur erhitzten Strom von Wasserdampf. Das Eisen wird meist als Chlorid durch den Salzsäuredampf mit hinweggenommen, während man die chromsauren Salze zurückbehält, die gereinigt oder durch Zersetzung in andere übergeführt werden. *Gr.*

Chromglimmer nennt Schaffhäutl[2]) ein von ihm in Schwarzenstein in Tyrol entdecktes Mineral, das er anfangs für zweiaxigen Glimmer hielt. In Farbe und Glanz besitzen die Glimmerblättchen eine täuschende Aehnlichkeit mit dem einaxigen Magnesiaglimmer, aber es mangelt ihnen die Elasticität dieses Glimmers gänzlich. Sie lassen sich, gleich dem Chlorit, leicht biegen, sowie im Mörser zu Pulver zerreiben; beim Glühen im Kolben geben sie Wasser ab, und erhalten zuletzt vollkommen metallischen, molybdänartigen Glanz. Vor dem Löthrohre schmelzen nur die allerdünnsten Blättchen. Borax und Phosphorsalz färben sie schön smaragdgrün, und von Säuren, vorzüglich von Salzsäure, werden sie beinahe vollständig zersetzt. Dichtigkeit = 2,75. Nach einer Analyse hat das Mineral folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Kieselsäure | 47,677 |
| Thonerde | 15,154 |
| Talkerde | 11,850 |
| Eisenoxyd | 5,720 |
| Manganoxyd | 1,165 |
| Chromoxyd | 5,906 |
| Kali | 7,273 |
| Natron | 1,169 |
| Wasser | 2,860 |
| | 98,504. |

*Gr.*

Chromoxalsäure. 4 Aeq. Oxalsäurehydrat = $C_8O_{12} + 4HO$, worin das Wasser durch Chromoxyd ersetzt ist — bildet sich, nach Malaguti, auf die in dem Artikel „Chromcitronensäure“ angegebene Weise. *Gr.*

[1]) Pharm. Centralblatt. 1852, S. 80.
[2]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XLVI, S. 325.

Digitized by Google

*Chromoxyd. Aufser den, Bd. II, S. 272 d. W. beschriebenen Darstellungsweisen des Chromoxyds hat man in neuerer Zeit noch einige andere in Anwendung gebracht. Erhitzt man bei mäfsigem Feuer in einer thönernen Retorte 2 Thle. chromsaures Kali mit 1 Thl. Schwefel, so bildet dieser letztere mit der Hälfte des Sauerstoffs der Chromsäure Schwefelsäure, die sich mit dem Kali verbindet, so dass man neben schwefelsaurem Kali reines Chromoxyd erhält. Ferner erhält man durch Glühen von saurem chromsauren Kali im Kohlentiegel kohlensaures Kali und Chromoxyd, welches sich leicht auswaschen lässt. Erhitzt man saures chromsaures Kali zum Weifsglühen, so wird die Hälfte der Chromsäure in Sauerstoff und Chromoxyd zerlegt und man erhält neben neutralem chromsauren Kali, das sich durch Wasser leicht ausziehen lässt, grüne krystallinische Blättchen von Chromoxyd. In derselben Form wird das Chromoxyd erhalten durch Erhitzen von chromsaurem Kali in einem Strome von Chlorgas zum Rothglühen. Nach Barian[1]) erhält man sehr reines, für Glas- und Porcellanmalerei geeignetes Chromoxyd, wenn man ein Gemenge aus 4 Thln. saurem chromsauren Kali mit 1 Thl. Stärke in einem Tiegel gut durchglüht, das gebildete kohlensaure Kali auswäscht und nochmals zum Glühen erhitzt. Böttger[2]) stellte das Chromoxyd in Gestalt von aufgerollten Theeblättchen dar, indem er krystallisirtes doppelt chromsaures Ammoniak in einem flachen Schälchen einige Secunden lang der Flamme einer einfachen Spirituslampe aussetzte. Die Reaction ist höchst energisch, aber vollkommen gefahrlos und mit einer starken Feuererscheinung begleitet. Ein prachtvoll hellgrünes, pulverförmiges Chromoxyd erhielt er dadurch, dass er ein recht inniges, äusserst fein pulverisirtes Gemenge von 48 Thln. Schiesspulver mit 240 Thln. vollkommen trockenem doppelt chromsauren Kali und 5 Thln. eben so trockenem Salmiak in Form eines Kegels aufschichtete, darauf ein kleines Stück brennenden Schwammes legte und die noch glühende, rückständige, grauschwarze Masse mit Wasser auslaugte. — Man erhält auch Chromoxyd in kleinen, rhomboëdrischen Krystallen beim Durchleiten der Dämpfe von Chlorochromsäure durch ein zum Glühen erhitztes Glasrohr. Die an den Wänden des Rohres sich absetzenden Krystalle erreichen oft eine Grösse von 1 bis 2 Millimeter, sind sehr glänzend, tief dunkelgrün, von der Härte des Corunds. — Krystallisirtes Chromoxyd wurde von Blake[3]) in den Rissen des Mauerwerks eines Ofens gefunden, welcher lange zur Darstellung von chromsaurem Kali aus Chromeisenstein in Gebrauch gewesen war. Es bildete metallglänzende Tafeln des hexagonalen Systems.

Von Kohle wird das Chromoxyd im Gebläsefeuer reducirt, aber nur da, wo es mit derselben in Berührung ist. Durch Erhitzen im Schwefelgase wird es selbst bei Weifsglühhitze nicht verändert, dagegen zersetzt es sich durch Glühen im Dampfe von Kohlensulfid und verwandelt sich in Schwefelchrom.

Das Chromoxydhydrat verliert durch Erhitzen an der Luft bis etwas über 200° C. alles Hydratwasser und verwandelt sich in braunes Chromsuperoxyd, welches bei stärkerem Glühen, unter Entweichen

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 208.
[2]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XLVII, S. 389.
[3]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 121.

Digitized by Google

von Sauerstoff und heftiger Feuererscheinung, in grünes Chromoxyd übergeht (Krüger)[1]).

Das durch Fällen mit Alkali in der Kälte erhaltene Chromoxydhydrat hat, über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung: $Cr_2O_3 + 6HO$; das Wasser beginnt bei 75° C. wegzugehen. Beim Zusatz eines Chromoxydsalzes zu siedender Kalilauge schlägt sich ein Hydrat mit 5 At. Wasser nieder, dessen Wasser erst bei 80° C. wegzugehen beginnt. Versetzt man eine concentrirte Lösung von violettem schwefelsauren Chromoxydkali mit überschüssigem Ammoniak und überlässt es dem freiwilligen Verdunsten, so scheidet sich violettes Hydrat ab, welches getrocknet 9 At. Wasser enthält; bei 75° C. beginnt es sein Wasser zu verlieren, bei 120° C. ist es wasserfrei. Endlich erhält man ein grünlich-graues Hydrat mit 7 At. Wasser, wenn man die rothe Lösung, welche durch Zusatz von schwefelsaurem Chromoxyd-Kali zu überschüssigem Ammoniak erhalten wird, erwärmt, doch so, dass die Temperatur 55° C. nicht übersteigt. *Gr.*

Chromoxyd-Kalk[2]), $Cr_2O_3 . 2CaO$, entsteht, wenn man einen Ueberschuss von Aetzkali zu einer Lösung setzt, welche auf 1 Aeq. Chromalaun 2, 3, 4 u. s. w. Aeq. Chlorcalcium enthält, als grüner, schwach gallertartiger Niederschlag, ohne bemerkbaren Geschmack. Dieselbe Verbindung wird noch einfacher erhalten, wenn man statt Kali Ammoniak anwendet, wobei der überschüssige Kalk, statt sich niederzuschlagen, in Lösung bleibt.

Der Chromoxyd-Kalk ist in reinem Wasser, in Ammoniak und Kalilauge unlöslich und wird nur sehr langsam von freier Kohlensäure und kohlensauren Salzen zersetzt; er kann übrigens nicht ohne Zersetzung getrocknet werden. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt er sich allmälig in chromsauren Kalk. *Gr.*

Chromoxydul, CrO, die niedrigste, dem Chromchlorür Péligot's entsprechende Oxydationsstufe des Chroms. Im wasserfreien Zustande ist es bis jetzt noch nicht dargestellt. Das Hydrat, durch Fällen des Chromchlorürs mit Kalilösung erhalten, ist gelb; nach dem Trocknen in einer sauerstofffreien Atmosphäre dunkelbraun. Es zersetzt das Wasser sehr rasch und man erhält ein braunes Pulver, das Hydrat des sogenannten Chromoxydoxyduls, welches, in einem verschlossenen Glasrohre erhitzt, in Wasserstoffgas und grünes Chromoxyd zerfällt.

Das trockene Chromoxydulhydrat wird von concentrirten Säuren in der Kälte nur langsam, in verdünnten fast gar nicht aufgelöst. Die Lösungen enthalten immer Chromoxyd, zugleich scheidet sich metallisches Chrom ab. In trockener Luft scheint es nicht verändert zu werden. *Gr.*

Chromoxydulsalze. Das Chromoxydul ist eine kräftige Basis, dennoch kennt man nur wenige Salze desselben, weil es schwierig ist, dieselben rein und unverändert zu erhalten, indem sie sehr begierig an der Luft Sauerstoff aufnehmen und in Chromoxydsalze übergehen. Dieselbe Wirkung bringen oxydirende Substanzen, wie Chlor,

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 249.
[2]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXIX, S. 231.

Digitized by Google

Salpetersäure u. s. w. hervor. — Die Chromoxydulsalze haben nach Péligot mit den Eisenoxydulsalzen die Eigenschaft gemein, eine grofse Menge Stickoxyd unter Bräunung zu absorbiren.

Das essigsaure Salz entsteht beim Vermischen einer sehr verdünnten Lösung von Chromchlorür mit essigsaurem Natron, in Form von kleinen rothen, durchsichtigen Krystallen. — Das schwefligsaure Salz wird als ein ziegelrother Niederschlag erhalten. — Das phosphorsaure Chromoxydul besitzt eine schöne blaue Farbe. — Aufser diesen sind noch bekannt: das bernsteinsaure, citronensaure, oxalsaure und benzoësaure Salz.

Das Doppelsalz von schwefelsaurem Chromoxydul mit schwefelsaurem Kali ist nach der Formel $CrO.SO_3 + KO.SO_3 + 6HO$ zusammengesetzt. *Gr.*

*Chromsäure. Nach Warington[1]) erhält man diese Säure leicht rein und schön krystallisirt, wenn man 10 Vol. einer kalt gesättigten Auflösung von saurem chromsauren Kali mit 12 bis 15 Vol. concentrirter, von schwefelsaurem Bleioxyd freier Schwefelsäure vermischt. Nach der von Böttger ausführlich beschriebenen Methode erhält man oft Krystalle, die die Länge eines Zolles überschreiten und nur durch Spuren von Schwefelsäure verunreinigt sind. Schrötter[2]) übergiefst chromsaures Bleioxyd mit 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure und erwärmt gelinde. Nach 24 Stunden fällt er mit Wasser das gebildete schwefelsaure Bleioxyd aus und verdampft die rothe Flüssigkeit, ein Gemenge von Schwefelsäure und Chromsäure. Zur Darstellung einer absolut reinen Chromsäure empfiehlt Bolley[3]), eine in der Siedhitze gesättigte wässerige Lösung von saurem chromsauren Kali während des Kochens mit einer solchen, zuvor abgewogenen Menge englischer Schwefelsäure zu versetzen, als erforderlich ist, um mit dem Kali doppeltschwefelsaures Kali zu bilden. Beim Erkalten scheidet sich das im kalten Wasser nur höchst schwierig lösliche doppelt-schwefelsaure Kali (mit etwas Chromsäure) aus, während die bei weitem gröfste Menge der Chromsäure gelöst bleibt. Dieses Verfahren bietet zwar auf der einen Seite den Vortheil, dass die erhaltene Chromsäure absolut rein ist und man an Schwefelsäure spart, dagegen hat sie auf der anderen Seite den Nachtheil, dass das chromsaure Kali nicht so vollständig benutzt wird wie bei den anderen Methoden.

Im Allgemeinen ist noch zu bemerken, dass es bei der Chromsäurebereitung nicht gleichgültig ist, in welchem Concentrationsgrade man die Schwefelsäure anwendet, da englische Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur eine beträchtliche Menge von Chromsäure auflöst. Nach Versuchen von Bolley zeigt sich eine verdünnte Schwefelsäure von der Formel $HO.SO_3 + HO$ als hierzu am geeignetsten, da die Chromsäure in dieser Flüssigkeit weit schwerer löslich ist, als in der englischen Schwefelsäure. Eine Lösung von Chromsäure in englischer Schwefelsäure ist, nach Bolley, als Oxydationsmittel jedem anderen vorzuziehen.

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XLIV, S. 266 und Bd. XLVII, S. 338.

[2]) Annal. der Physik, Bd. LX, S. 616 und Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XLVIII, S. 225.

[3]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 114.

Digitized by Google

Wenn man krystallisirte Chromsäure in englische Schwefelsäure nach und nach einträgt, bis sich keine Chromsäure mehr löst, so erhält man eine ockergelbe, breiartige Substanz, die an die Luft gebracht, durch Aufnahme von Feuchtigkeit sich schnell roth färbt, in Folge einer Ausscheidung von Chromsäure. Dieser ockergelbe, äufserst hygroskopische Körper ist als eine Verbindung von Schwefelsäure mit Chromsäure, von der Zusammensetzung $\dot{H}O.SO_3 + CrO_3$, anzusehen (Bolley).

Vollkommen entwässerte Chromsäure besitzt die Eigenschaft, durch plötzlich darauf geleitetes entwässertes Ammoniakgas augenblicklich glühend und reducirt zu werden; es entweicht Stickgas und Wasserdampf, und als Rückstand bleibt grünes Chromoxyd. Eine gleiche Reduction mit Feuererscheinung erleidet die entwässerte Chromsäure in einer Atmosphäre von Alkoholdunst, sowie von mit Schwefelkohlenstoff gemischtem Alkohol (Böttger).

Chromsäure über 250° C. hinaus erhitzt, zerfällt in Sauerstoff und chromsaures Chromoxyd oder Chromsuperoxyd. *Gr.*

*Chromsaure Salze. Die Chromsäure kann sich fast mit allen Basen verbinden; ihre Salze mit den Alkalien sind wohl krystallisirbar und isomorph mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen. Strontian, Kalk und Magnesia geben damit lösliche Salze, die der übrigen Metalloxyde sind unlöslich oder schwer löslich.

Mit den Alkalien bildet die Chromsäure zwei Reihen von Salzen, die neutralen und die zweifach-chromsauren. Die neutralen sind hellgelb, die sauren orangeroth. Die sauren chromsauren Alkalien färben das blaue Lackmuspapier gelb; beim Trocknen erscheint dasselbe gebleicht.

Jacquelain[1]) empfiehlt zur Darstellung chromsaurer Salze von dem Kalksalze auszugehen: Chromeisenstein mit Kreide, unter öfterer Erneuerung der Oberfläche, zu glühen, die Masse, fein gemahlen, in heissem Wasser zu vertheilen und Schwefelsäure bis zur sauren Reaction zuzusetzen, mit Kreide das verunreinigende Eisenoxyd auszufällen, wodurch eine Lösung von saurem chromsauren Kalk mit nur wenig schwefelsaurem Kalk erhalten wird.

Chromsaures Ammoniak-Quecksilberchlorid, $\dot{N}H_4O.2CrO_3 + HgCl + \dot{H}O$, wird erhalten, wenn man gleiche Theile der Salze in einer ziemlich grofsen Menge Wasser löst und die Lösung durch Eindampfen hinreichend concentrirt. Beim Erkalten scheidet sich die Doppelverbindung in schönen, grofsen, sechsseitigen Prismen von glänzend rother Farbe aus. Durch Eindampfen der Mutterlauge erhielten Richmond und Abel ein zweites, von dem vorigen verschiedenes Salz in Form von schönen rothen Nadeln, welches die Formel $3(\dot{N}H_4O.2CrO_3) + HgCl$ besitzt.

Chromsaures Cadmiumoxyd, basisches, $5CdO.2CrO_3 + 8\dot{H}O$, wird erhalten durch Fällen mit neutralem chromsauren Kali als orangegelber Niederschlag. Bei Zusatz von Ammoniak entsteht folgende Verbindung: $(\dot{N}H_4O.CrO_3) + \dot{N}H_3.CdO + 2\dot{H}O$, welche in durchsichtigen, lebhaft gelben, sechsseitigen Pyramiden krystallisirt. Die Krystalle zersetzen sich an der Luft und im Wasser.

---

[1]) Liebig, Jahresb. 1848, S. 1055.

Digitized by Google

*Chromsaures Chromoxyd (Chromsuperoxyd, Berzelius, $CrO_2$; Braunes Chromoxyd), neutrales: $Cr_2O_3 . 3CrO_3$ (Traube). Chromsäure über 250° C. erhitzt, zerfällt in Sauerstoff und einen schwarzen Körper, die genannte Verbindung im wasserfreien Zustande. Durch Kochen mit Wasser wird dieselbe in die lösliche Modification übergeführt. — Durch Reduction der Chromsäure vermittelst Alkohol entsteht wasserhaltiges chromsaures Chromoxyd: $3Cr_2O_3 . 2CrO_3 + 9HO$.

Chromsaures Chromsuperjodid, $CrI_3 + 2CrO_3$, die dem chromsauren Chromsuperchlorid entsprechende Verbindung von Chromsäure mit Chromsuperjodid, ist vielleicht die Bd. II, S. 271 unter dem Namen Chromjodid beschriebene Verbindung.

*Chromsaures Kali. Bringt man zu einer Lösung von neutralem chromsauren Kali eine Lösung von arseniger Säure, so färbt sich die Flüssigkeit grün und gesteht alsbald zu einer Gallerte, die bei 100° C. getrocknet die Zusammensetzung $3As O_5 + 4KO + 3Cr_2O_3 + 10$ aq. hat (Schweitzer)[1]).

Eine Lösung von saurem chromsauren Kali absorbirt eine bedeutende Menge Stickoxyd; die Lösung färbt sich dabei dunkel und setzt nach einiger Zeit einen braunen Niederschlag von chromsaurem Chromoxyd ab.

Dreifach-chromsaures Kali[2]), $KO . 3CrO_3$, krystallisirt beim Erkalten aus einer bei 60° C. bereiteten Lösung von zweifach chromsaurem Kali in gewöhnlicher Salpetersäure in perlmutterglänzenden, tiefrothen Prismen. Die Krystalle haben ein specif. Gewicht von 3,631, werden an der Luft allmälig schwarz und schmelzen bei 145° bis 150° C.

Chromsaure Kali-Kalkerde, $KO . CrO_3 + CaO . CrO_3 + 2$ aq., entsteht beim Sättigen von saurem chromsauren Kali mit Kalkhydrat und bildet seidenglänzende Krystalle von citronengelber Farbe.

Chromsaure Kali-Talkerde, $KO . CrO_3 + MgO . CrO_3 + 2$ aq., wird erhalten, wenn man eine nicht zu concentrirte Lösung von doppelt-chromsaurem Kali mit *Magnesia alba* versetzt und zur Krystallisation abdampft. Sie bildet gelbe Krystalle, die bei anfangender Glühhitze schmelzen, Sauerstoff entwickeln und ein Gemenge von Talkerde und Chromoxyd-Talkerde hinterlassen.

Chromsaures Kali-Quecksilberchlorid, saures, $KO . 2CrO_3 + HgCl$, wird in rothen, spiefsigen Krystallen erhalten, wenn man eine Auflösung von gleichen Aequivalenten sauren chromsauren Kalis und Quecksilberchlorids der freiwilligen Verdunstung überlässt.

Chromsaures Kali-Quecksilberchlorid — neutrales, $KO . CrO_3 + 2HgCl$, entsteht, wenn man gleiche Aequivalente neutralen chromsauren Kalis und Quecksilberchlorids unter Zusatz von soviel Salzsäure zusammenbringt, dass der entstehende Niederschlag sich wieder löst. Es bildet kleine, schwach roth gefärbte, leicht in Wasser zu einer gelben Flüssigkeit lösliche Krystalle.

Chromsaures Kali-Quecksilbercyanid, $2(KO . CrO_3)$

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXIX, S. 267, und Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 276.

[2]) Journ. für prakt. Chem. Bd. XLIV, S. 184.

Digitized by Google

$+3HgCl$. Rammelsberg erhielt diese Verbindung in hellgelben, blätterigen Krystallen, als er eine Auflösung von 1 Thl. neutralem chromsauren Kali und 8 Thln. Quecksilbercyanid der freiwilligen Verdunstung überliess.

Chromsaures Kupferoxyd — basisches —, $4CuO.CrO_3 + 5HO$, durch Vermischen zweier siedender Lösungen von neutralem chromsauren Kali mit basisch schwefelsaurem Kupferoxyd als chocoladbrauner Niederschlag erhalten.

Chromsaures Kupferoxyd-Ammoniak bildet sich, wenn man einen Strom von Ammoniakgas in eine siedende Lösung von vierbasisch chromsaurem Kupferoxyd leitet, wobei eine Temperaturerhöhung stattfindet und die Flüssigkeit sich grün färbt. Längere Zeit einer Temperatur von einigen Graden unter Null ausgesetzt, scheiden sich schöne, dunkelgrüne, prismatische Krystalle ab, die sich an der Luft leicht zersetzen und fast ihren ganzen Ammoniakgehalt verlieren.

Chromsaures Kupferoxyd-Kali, $KO.CrO_3 + 3CuO.2CrO_3 + 3HO$ (Knop)[1]) oder vielleicht richtiger $KO.CrO_3 + 2(CuO.CrO_3) + CuO.HO + 2HO$, entsteht, wenn man frisch gefälltes Kupferoxydhydrat mit einer Lösung von zweifach chromsaurem Kali übergiefst, und ist ein hellbraunes Pulver, aus mikroskopischen, durchscheinenden, sechseitigen Tafeln bestehend. Es ist im Wasser so gut wie unlöslich; in kohlensaurem und kaustischem Ammoniak löst es sich mit tiefgrüner Farbe.

Chromsaures Manganoxyd[2]). Versetzt man Manganchlorid mit chromsaurem Kali, so entsteht ein Niederschlag, der, bei 100° C. getrocknet, folgende Zusammensetzung zeigt: $3(Mn_2O_3.CrO_3) + Cr_2O_3 + 6HO$.

Chromsaures Nickeloxyd-Ammoniak entsteht durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf chromsaures Nickeloxyd. Die Krystalle sind grünlichgelb und zersetzen sich an der Luft und im Wasser.

Chromsaures Quecksilberoxydul, neutrales: $Hg_2O.CrO_3$. Man erhält es leicht als krystallinisches, ziegelrothes Pulver, wenn man das basische Salz mit etwas verdünnter Salpetersäure kocht, oder das Doppelsalz von Cyanquecksilber und chromsaurem Kali mit salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt. Das in Bd. II, S. 282 d. W. angeführte chromsaure Quecksilberoxydul ist, nach Gmelin[3]), ein basisches Salz und enthält auf 4 Aeq. Quecksilberoxydul 3 Aeq. Chromsäure.

Chromsaures Silberoxyd-Quecksilbercyanid[4]), $AgO.2CrO_3 + 2HgCy$, entsteht beim Versetzen einer Lösung von neutralem chromsauren Kali-Quecksilbercyanid mit salpetersaurem Silberoxyd, unter Erhitzen, mit so viel Salpetersäure, bis Alles wieder gelöst ist. Beim Erkalten scheiden sich rothe, nadelförmige Krystalle aus, die in heissem Wasser löslicher als in kaltem sind, von Salpetersäure zersetzt werden und beim Erhitzen explodiren.

Chromsaure Thonerde, $Al_2O_3.CrO_3 + 2HO$, wird erhalten,

---

[1]) Pharm. Centralbl. 1849, S. 455 und Liebig's Jahresb. 1849, S. 273.
[2]) Pharm. Centralbl. 1852, S. 212.
[3]) Dessen Handb. Bd. III. S. 572.
[4]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 210.

Digitized by Google

wenn man chromsaures Kali zu einer Alaunauflösung setzt, und bildet einen gelben, flockigen Niederschlag, der sich im Ueberschuss von Alaun, sowie in Essigsäure leicht löst, in Salmiak aber unlöslich ist.

Chromsaures Zinkoxyd — basisches —, $4\,ZnO.CrO_3 + 5\,HO$, fällt beim Vermischen einer Zinklösung mit neutralem chromsauren Kali citronengelb nieder (Malaguti und Sarzeau)[1]).

Chromsaures Zinkoxyd-Ammoniak, Durch Einwirkung von Ammoniakgas auf basisch-chromsaures Zinkoxyd erhalten in Form von kleinen, gelben Würfeln, die sich an der Luft und im Wasser sehr leicht zersetzen. *Gr.*

**Chromschleimsäure**, 2 Aeq. Schleimsäurehydrat $= C_{12}H_8O_{14} + 2\,HO$, worin Wasser durch Chromoxyd ersetzt ist, bildet sich, nach Malaguti, auf die im Artikel „Chromcitronensäure" angegebene Weise. *Gr.*

**Chromsubsulfid**, $Cr_4S_3$, von Kopp entdeckt, wird erhalten, wenn man in beinahe zum Kochen erhitzte concentrirte Schwefelsäure chromsaures Kali wirft und den dabei sich bildenden violetten, in Wasser unlöslichen Niederschlag von $Cr_2O_3.3\,SO_3$ mit Wasserstoffgas behandelt. Es bildet ein schwärzlich braunes, äusserst pyrophorisches, an der Luft zu Chromoxyd und schwefliger Säure verbrennendes Pulver. *Gr.*

**Chryjodin,**
**Chryjod-Amid,**
**Chryjod-Ammoniumoxyd,**

von Mulder entdeckte, noch nicht vollständig untersuchte Körper, welche bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Chrysamminsäure entstehen (s. d. A. Verwandlungen. *Fe.*

**Chrysammamsäure**[2]). Nach Robiquet's kurzen Angaben ist das Chrysamminamid von Schunck das Ammoniaksalz der Chrysammamsäure $= NH_4O.C_{30}H_5N_5O_{24}$; bei 100° geht Ammoniak fort und es bleibt Chrysammamsäure, $HO.C_{30}H_5N_5O_{24}$, zurück; diese Säure müsste also Schunck's Amidochrysamminsäure sein, für welche er als die Zusammensetzung $C_{30}H_8N_6O_{24}$ giebt. Die Chrysammamsäure soll bei Behandlung mit starker Base oder starker Säure zerfallen in Chrysamminsäure und Ammoniak. Bei Einwirkung von sehr verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure in der Siedhitze verliert die Chrysammamsäure 1 Aeq. Wasser (HO) und 1 Aeq. Ammoniak ($NH_3$) und giebt Chrysammelid, $C_{30}H_2N_4O_{24}$, d. i. die Zusammensetzung der wasserfreien Chrysamminsäure von Schunck; fortgesetztes Kochen mit Wasser verwandelt das Chrysammelid wieder in Chrysamminsäure (Robiquet). *Fe.*

**Chrysammelid, Chrysammalid**, nennt Robiquet ein Product von der Zusammensetzung der wasserfreien Chrysamminsäure, welches durch Einwirkung von starken siedenden Säuren auf ge-

---

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. [3.] Bd. IX, S. 481.
[2]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 299; Pharm. Centralbl. 1846, S. 868.

Digitized by Google

wöhnliche Chrysamminsäure entsteht, wie auch durch Erhitzen der Chrysammamsäure (s. d. A.) mit verdünnten Säuren. *Fe.*

**Chrysammid, Chrysamminamid,** von Schunck entdeckte und später auch von Mulder untersuchte Producte der Einwirkung von Ammoniak auf Chrysamminsäure (s. d. A. Verwandlungen). *Fe.*

***Chrysamminsäure**[1]). (Bd. II, S. 285.) Diese von Schunck entdeckte Säure wurde nach ihm auch von Mulder untersucht, aber dabei sind gänzlich abweichende Resultate erhalten worden; nach den vorliegenden Untersuchungen lässt sich nicht bestimmen, welche Resultate die zuverlässigeren sind. Schunck hatte die Formel $\dot{H}O.C_{15}HN_2O_{12}$ gegeben, nach Mulder ist die Säure, bei 120° getrocknet, $\dot{H}O.C_{14}HN_2O_{11}$; er hält sie für eine gepaarte Oxalsäure, die, weil sie detonirt, auch Salpetersäure enthalten soll: $\dot{H}O.C_{12}HNO_8 + NO_5 + C_2O_3$; einfacher lässt diese Säure sich als Nitrosäure betrachten: $\dot{H}O.C_{14}\left\{\begin{matrix}H\\2N\end{matrix}\right.O_4\ O_3$.

Nach Mulder entsteht bei Einwirkung von Salpetersäure auf Aloe zuerst Aloeresinsäure, $C_{14}H_3NO_{12}$, welche dann in Aloetinsäure, $C_{14}H_2N_2O_{10}$, übergeht, und aus dieser entsteht erst durch Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff das Hydrat der Chrysamminsäure. Wirkt aber die Salpetersäure zu lange ein, so verschwindet diese Säure wieder, und an ihrer Stelle findet sich Pikrinsäure (Chrysolepinsäure). Um Chrysamminsäure darzustellen, wird das Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Aloe zuerst mit Wasser gelöst. Die durch Krystallisation der Lösung erhaltene unreine Säure wird mit etwas Wasser abgespült und sodann mit einer Lösung von kohlensaurem Kali zusammengerieben. Hiebei scheidet sich das Salz gallertartig ab; es wird zuerst ausgewaschen, um das überschüssige kohlensaure Kali zu entfernen, und dann mit viel Wasser gekocht, um es zu lösen; aus dem Filtrat krystallisirt das reine Kalisalz, durch dessen Zersetzung mit Salpetersäure endlich die reine Chrysamminsäure erhalten wird.

Die reine Chrysamminsäure ist gelb mit einem Stich ins Grüne; ist sie mehr orangegelb, so enthält sie noch Aloetin- oder Aloeresinsäure. Die Säure löst sich wenig in kaltem Wasser mit hellgelbrother Farbe; die Lösung in siedendem Wasser ist purpurroth; in manchen Salzlösungen ist die Säure viel löslicher als im Wasser (Mulder).

Verwandlungen der Chrysamminsäure (vergl. Bd. II, S. 386):

1) Durch concentrirte Schwefelsäure. Wird concentrirte Schwefelsäure mit Chrysamminsäure bis zum Sieden erhitzt, so tritt nach einiger Zeit erst, aber dann eine heftige Reaction ein, es entwickeln sich reichlich Dämpfe von Untersalpetersäure, und neben diesen

---

[1]) Literatur: Schunck, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 236; Pharm. Centralbl. 1848, S 541. — Mulder, Scheick. Onderzoek, 5 Deel. p. 173; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 339, Bd. LXXII, S. 289; Journ. für prakt. Chem. Bd. XLVIII, S. 14; Pharm. Centralbl. 1849, S. 536; Annales de Chim. et de Phys. [3.] XXII, p. 122. — Robiquet, Journ. de Pharm. et de Chim. [3.] X, p. 167; Pharm. Centralbl. 1846, S. 868.

Digitized by Google

treten auch schweflige Säure, Kohlensäure und Kohlenoxyd auf, letztere Gase wohl erst in Folge einer vollständigen Zerstörung eines Theils der Säure. Bei dieser Einwirkung bildet sich zugleich eine im Wasser unlösliche, dunkelviolette Substanz, welche Mulder der Form wegen Chryjodin genannt hat, eine Bezeichnung, die unpassend erscheint, da der Name eine Jodverbindung vermuthen lässt. Um das Chryjodin abzuscheiden, wird die saure Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, filtrirt und der Rückstand mit Wasser abgewaschen; seine Zusammensetzung ist $C_{56}H_8N_3O_{28}$; demnach zerfiele die Chrysamminsäure (4 Aeq. = $C_{56}H_8N_8O_{48}$) in Chryjodin und 5 Aeq. Untersalpetersäure ($5NO_4$). Ob die anderen erwähnten Zersetzungsproducte aus einem anderen Theile der Säure entstehen, bedarf weiterer Untersuchung; bis jetzt ist der Zusammenhang zwischen der Chrysamminsäure und diesem Zersetzungsproduct noch nicht genau ermittelt. Das Chryjodin wird durch concentrirte Salpetersäure zersetzt, unter Entwicklung von Untersalpetersäure; die rothe Lösung, welche entsteht, enthält keine Chrysamminsäure.

Wird Chryjodin mit flüssigem Ammonik übergossen, so entsteht eine blaue Lösung, und ein blauer, gallertartiger Körper bleibt ungelöst zurück. Bei der Einwirkung des Ammoniaks soll sich der Chryjodin spalten in $C_{28}H_4NO_{15}$ und $C_{28}H_4N_2O_{13}$; der erste Körper verbindet sich mit Ammoniak unter Abscheidung von Wasser zu Chryjod-Amid, einem gallertartigen Körper, der, abgewaschen und getrocknet, die Formel hat: $2NH_2 + C_{28}H_4NO_{13}$ (Mulder).

Die blaue Lösung hinterlässt beim Abdampfen Chryjod-Ammoniumoxyd, $2NH_4O.C_{28}H_2N_2O_{11}$, welche Verbindung sich in Kali unter Ammoniakentwickelung löst (Mulder). Das ganze Verhalten dieser Körper ist zu unvollständig untersucht, als dass die Angaben über die Znsammensetzung ohne Weiteres als richtig angenommen werden könnten. Aber eben deswegen ist auch eine andere Benennung jetzt noch unmöglich.

2) Durch Ammoniak. Die Chrysamminsäure wird durch Einwirkung von Ammoniak leicht zersetzt; die Producte sind von Schunck und von Mulder, aber mit nicht ganz übereinstimmenden Resultaten untersucht. Robiquet hat nur Andeutungen über diese Resultate gegeben.

Leitet man trockenes Ammoniakgas bei 100° über Chrysamminsäure, so wird Wasser und ein Amid gebildet, das Chrysamminamid (Schunck) oder Chrysammid (Mulder), welches auf diese Weise als ein violettes, amorphes Pulver erhalten wird.

Auch beim Kochen von wässerigem Ammoniak mit Chrysamminsäure wird dieses Amid erzeugt. Seine Zusammensetzung ist $C_{30}H_{10}N_7O_{23}$ oder $C_{28}H_{10}N_7O_{21}$ (Schunck), oder wohl richtiger $C_{14}H_4N_3O_{11}$, d. i. $NH_2.C_{14}HN_3O_{10} + HO$ (Mulder), und mit dieser Formel stimmen auch die Analysen von Schunck überein.

Das aus trockener Chrysamminsäure und Ammoniakgas dargestellte amorphe Amid löst sich im Wasser wie im Alkohol und Aether mit schön violetter Farbe; aus der siedenden wässerigen Lösung krystallisirt es beim Erkalten in goldgrünen Blättchen (Mulder).

Aus einer gekochten Lösung von Chrysamminsäure in wässerigem Ammoniak krystallisiren beim Erkalten Nadeln, die bei reflectirtem

Digitized by Google

Licht einen grünen, metallischen Schimmer zeigen, bei durchfallendem Licht röthlichbraun sind (Schunck).

Concentrirte Salpetersäure zerlegt das Amid leicht, Salzsäure erst beim Erwärmen, unter Abscheidung von Chrysamminsäure. Concentrirte Schwefelsäure löst das Amid zu einer hellgelben Flüssigkeit, aus welcher bei reichlichem Zusatz von Wasser sich der grösste Theil des Chrysamminamids unverändert abscheidet; wird der Lösung wenig Wasser zugesetzt und dann erwärmt, so fällt ein grünes Pulver nieder, welches bis auf die Farbe, alle Eigenschaften und auch die Zusammensetzung der Chrysamminsäure hat.

Basen, wie Kali, Baryt und Kalk, zerlegen beim Erwärmen das Chrysamminamid; die abgeschiedene Chrysamminsäure zerlegt sich aber sogleich weiter und bildet Chrysatinsäure (Mulder).

Bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zur heissen, wässerigen Lösung von Chrysamminamid scheiden sich beim Erkalten dunkle Nadeln von Amidochrysamminsäure, Chrysamminaminsäure, aus, denen Schunck die Formel $C_{14}H_4N_3O_{11}$ oder $C_{15}H_4N_3O_{12}$ giebt; die erstere wäre die Formel des Chrysammids nach Mulder. Vielleicht ist diese Amidosäure ein Gemenge oder eine Verbindung von Chrysamminamid mit Chrysamminsäure. Wird diese Amidochrysamminsäure in Ammoniak gelöst, so entsteht auf Zusatz von Chlorbaryum eine rother, krystallinischer Niederschlag, dessen Gehalt an Kohlenstoff (29,9), Wasserstoff (1,7) und Baryt (25,1) bestimmt ist, welche Resultate nahe mit der Zusammensetzung des chrysamminsauren Baryts übereinstimmen.

Auch das reine Chrysamminamid wird aus concentrirten Lösungen durch Chlorbaryum oder Bleisalz gefällt. Der Barytniederschlag verliert bei 100° Wasser und Ammoniak, und hinterlässt eine Verbindung oder ein Gemenge von chrysamminsaurem Baryt mit Chrysamminamid-Baryt: $BaO.C_{14}HN_2O_{11} + BaO.NH_2, C_{14}HN_3O_{10}$.

Beim Auflösen von Chrysamminsäure und Ammoniak in der Wärme entsteht, nach kurzen Angaben von Robiquet, das Ammoniaksalz einer neuen Säure, der Chrysammamsäure, und das Chrysamminamid ist nach ihm chrysammamsaures Ammoniumoxyd $= NH_4O.C_{30}H_5N_5O_{24}$. Die Chrysammamsäure entstände hier aus Chrysamminsäure (mit Zugrundlegung der Formel von Schunck) durch Aufnahme der Elemente des Ammoniaks.

3. Durch Ammoniak und schweflige Säure. Wird in eine Lösung von Chrysamminsäure und Ammoniak schweflige Säure geleitet, aber nicht im Ueberschuss, so entsteht eine violette Lösung, aus welcher Salzsäure einen gallertartigen Körper fällt. Wird dagegen schweflige Säure im Ueberschuss hinzugeleitet, so entsteht eine braune Flüssigkeit, und ein Zusatz von Salzsäure bringt in dieser keinen Niederschlag mehr hervor.

4. Durch Schwefelwasserstoff. Die erwärmte Lösung von Chrysamminsäure in Ammoniak wird durch Hineinleiten von Schwefelwasserstoff blau gefärbt, die Lösung hinterlässt nach dem Filtriren und Abdampfen einen blauen Rückstand, das Chrysindinammoniumoxyd: $NH_4O.C_{28}H_4N_4O_{12}$. Aus der Lösung desselben in Wasser fällt Kali Chrysindin, $HO.C_{28}H_4N_4O_{12}$.

Wird Chrysamminsäure in Ammoniak gelöst, durch die Lösung Schwefelwasserstoff geleitet, dann die Flüssigkeit gekocht, filtrirt und

Digitized by Google

darauf eingedampft, so entsteht ein blauer Bodensatz, welcher mit Kali Ammoniak entwickelt, und ein Amid, das Chrysindamid sein soll; seine empirische Formel ist $C_{28}H_9N_5O_{18}$ (Mulder).

Ueber die rationelle Formel dieser Körper lässt sich bei der sehr unvollständigen Untersuchung durchaus nichts Sicheres sagen; Mulder hat ihnen seinen Ansichten gemäss Namen gegeben; er nimmt an, dass sie aus Chrysamminsäure entstanden seien, dadurch, dass diese zuerst in Aloetinsäure übergehe, welche unter Aufnahme von Ammoniak und Abgabe von Salpetersäure Chrysindin-Ammoniak gebe. Die Umänderung der Chrysamminsäure (2 Aeq. $= C_{28}H_4N_4O_{24}$) in Chrysindin ($HO.C_{28}H_4N_4O_{12}$) lässt sich so deuten, dass die Säure durch den Schwefelwasserstoff die Hälfte ihres Sauerstoffs verliert und 1 Aeq. Wasser aufnimmt.

5. Durch Schwefelkalium. Setzt man Chrysamminsäure zu einer kochenden Lösung von Schwefelkalium, die überschüssiges kaustisches Kali enthält, so bildet sich eine blaue Lösung, aus welcher beim Erkalten Nadeln krystallisiren, die bei reflectirtem Licht einen metallischen kupferrothen Schein zeigen, bei durchfallendem Licht aber blau sind; um dieselben zu reinigen, werden sie abgewaschen, und nochmals aus siedender Kalilauge krystallisirt. Diese Krystalle sind das Hydrochrysammid, dessen Zusammensetzung $C_{30}H_{12}N_4O_{13}$ ist, oder auch $C_{14}H_6N_2O_6$. Seiner Zusammensetzung nach ist dieser Körper auch entstanden aus Chrysamminsäure ($C_{14}H_2N_2O_{12}$) durch Aufnahme von Wasserstoff und Entziehung von Sauerstoff. Die Constitution dieses Körpers ist gänzlich unbekannt. Das Hydrochrysammid ist neutral; es löst sich nicht im Wasser, auch nicht beim Sieden, ist wenig löslich in siedendem Alkohol; auf Platinblech erhitzt, verbrennt es ohne Detonation; in einem Glasrohr erhitzt, wird der grösste Theil zersetzt, unter Entwickelung von Ammoniak, und mit Zurücklassung von reichlich Kohle, ein kleiner Theil verflüchtigt sich aber zugleich in violetten Dämpfen, welche an den kälteren Theil des Rohres sich als blaue Krystalle absetzen. Das Hydrochrysammid löst sich in concentrirter Schwefelsäure, aus der braunen Lösung fällt es auf Zusatz von Wasser in blauen Flocken wieder nieder. Concentrirte, kochende Salpetersäure zersetzt es leicht; es entsteht eine braune Flüssigkeit, welche Oxalsäure und Ammoniaksalz enthält. In Wasser vertheilt, wird es auch durch Chlorgas zerlegt. In ätzenden und kohlensauren Alkalien löst es sich, und wird durch Säuren aus dieser Lösung unverändert gefällt (Schunck).

6. Durch kaustisches Kali. Wenn Chrysamminsäure mit überschüssiger ätzender oder kohlensaurer Kalilauge erhitzt wird, so bildet sich eine braune Lösung, welche beim Erhitzen, so lange sie nicht zu concentrirt wird, kein Ammoniak entwickelt. Säuren fällen aus der Lösung einen dunkelbraunen, humusartigen Niederschlag, den Schunck Aloeresinsäure nennt, weil er diesen Körper für identisch hält mit dem, welchen er früher erhalten hatte, als er die mit Salpetersäure behandelte Aloe mit kaustischem Kali behandelte. Nach Mulder sind diese beiden Körper aber nicht identisch, und er nennt das Zersetzungsproduct der Einwirkung von Kali auf Chrysamminsäure Chrysatrinsäure. Die Zusammensetzung ist nach Schunck $HO.C_{12}H_4N_2O_9$; sie soll nach ihm aus der Chrysamminsäure ($HO.C_{15}H_2N_2O_{13}$) entstehen durch Aufnahme von $2HO$ und Abscheidung von $3CO_2$. Mulder



Digitized by Google

giebt für die wasserfreie Chrysatrinsäure die Formel $C_{24}H_6N_3O_{15}$; es wären danach aus 2 Aeq. Chrysamminsäure ($C_{28}H_4N_4O_{24} + 2HO$) die Elemente von 4 Aeq. Kohlensäure ($4CO_2$) und 1 Aeq. salpeterige Säure ($NO_3$) ausgetreten.

Die Säure löst sich etwas in reinem Wasser, aber nicht in solchem, welches Säure enthält; sie wird daher durch Säuren, aber auch durch Alkalien und Salze aus der wässerigen Lösung gefällt (Schunck). Nach Mulder ist sie in Wasser, wie in verdünnten Säuren löslich. Die Säure wird durch Salpetersäure nicht wieder in Chrysamminsäure verwandelt; sie bildet mit den reinen und erdigen Alkalien lösliche Salze, welche durch Silber und Bleisalze gefällt werden.

Ein von Schunck analysirtes Barytsalz gab die Formel: $BaO.C_{12}H_4N_2O_9$. Das Salz war beim Abdampfen der Lösung in braunen, feinen Blättchen erhalten.

Aus der mit Essigsäure übersättigten braunen Lösung fällt Bleizucker ein braunes Salz: $4PbO.C_{24}H_6N_3O_{15}$ (Mulder).

7. Durch Zinnchlorür. Versetzt man eine Lösung von Chrysamminsäure in Wasser mit überschüssigem Zinnchlorür, so entsteht, bei Zutritt der Luft wie bei Abschluss derselben, bald ein dunkelviolettes, schweres Pulver; dieser Körper enthält Zinnoxyd verbunden mit einer neuen Säure, die Hydroaloetinsäure, deren Zusammensetzung in dieser Verbindung $C_{14}H_4N_2O_{11}$ ist; sie ist verbunden mit $3SnO_2$ (Mulder). Ueber die Constitution dieses Körpers lässt sich nichts sagen; Mulder hält ihn für ein Amid. Diese Verbindung bildet sich, wenn mit Zinnsalz gebeizte Zeuge in Chrysamminsäure gefärbt werden. Mit Salpetersäure erhitzt, wird die Zinnverbindung zersetzt, indem sich wieder Chrysamminsäure bildet. Mit Kali gekocht, zerlegt sie sich unter Entwickelung von Ammoniak[1]). *Fe.*

* Chrysamminsaure Salze (s. Bd. II, S. 287). Diese Salze sind von Mulder dargestellt und untersucht worden. Die Chrysamminsäure zersetzt nicht nur die Salze mit schwachen Säuren, wie Essigsäure, sondern zuweilen selbst solche mit sehr starken Säuren, wie Chlorbarium, schwefelsaures Natron und andere. Die Salze sind gefärbt, und meist schwer löslich in Wasser; sie detoniren beim Erhitzen. Mit Ammoniak scheint die Säure keine Verbindung einzugehen, indem sich sogleich amidartige Körper bilden. Das Zinnoxydul zersetzt die Säure sogleich, besonders beim Erwärmen, die Lösung wird zuerst violett, bald indigblau (Mulder).

Chrysamminsaurer Baryt: $BaO.C_{14}HN_2O_{11} + 5HO$. Eine heisse Lösung des Kalisalzes wird tropfenweise zu einer Lösung von Chlorbarium gesetzt und der Niederschlag ausgewaschen; er ist roth, unlöslich in Wasser.

Chrysamminsaures Bleioxyd: $PbO.C_{14}HN_2O_{11} + 5HO$. Wird Chrysamminsäure mit gelöstem, essigsaurem Bleioxyd einige Zeit bei 80° digerirt, so bildet sich das Salz als eine hellrothe, körnige Masse. — Wird das Salz aus essigsaurem Blei durch Zusatz von chry-

---

[1]) Supplementband, S. 133 und 134 soll die Formel für Aloetinsäure $C_{16}H_4N_2O_{13}$ (Schunck) heissen, und nicht $C_{16}H_2NO_{13}$; und die Formel für Chrysamminsäure sollte heissen $C_{15}H_2N_2O_{13}$, nicht $C_{15}H_1N_1O_{13}$. Weiter sollte es heissen S. 134 Zeile 7 von oben $CH_2$ statt CH.

Digitized by Google

samminsaurem Kali gefällt, so schlägt sich ein basisches Salz mit 2 Aeq. Bleioxyd nieder.

Chrysamminsaures Kali: $KO.C_{14}HN_2O_{11} + 3HO$. Zu seiner Darstellung wird kohlensaures Kali mit Chrysamminsäure kalt zusammengerieben, die Masse mit Wasser etwas abgewaschen, dann in viel siedendem Wasser gelöst und krystallisirt. Oder einfacher löst man essigsaures Kali und kocht die Lösung mit Chrysamminsäure, beim Erkalten scheidet sich das Salz in goldgrünen Blättchen ab; es verpufft beim Erhitzen.

Chrysamminsaurer Kalk: $CaO.C_{14}HN_2O_{11} + 6HO$. Das Salz fällt aus Chlorcalcium durch chrysamminsaures Kali nieder; es kann auch durch Erhitzen von Chrysamminsäure mit essigsaurem Kalk erhalten werden. Es ist ein dunkelrothes Pulver.

Chrysamminsaures Kupferoxyd: $CuO.C_{14}HN_2O_{11} + 4HO$. Das Salz wird durch Fällen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit dem Kalisalz, oder durch Digeriren von essigsaurem Kupferoxyd mit Chrysamminsäure erhalten. Der dunkelrothe Niederschlag wird ausgewaschen, wobei das Wasser hellroth abfliesst, wenn die Säure rein war; enthält die Säure noch Aloetinsäure, so fliesst es violett ab.

Chrysamminsaure Magnesia, $MgO.C_{14}HN_2O_{11} + 6HO$, ist ein in Wasser lösliches, hellrothes Salz.

Chrysamminsaures Manganoxydul, $MnO.C_{14}HN_2O_{11} + 5HO$. Ein unlösliches, schön rothes Salz.

Chrysamminsaures Natron: $NaO.C_{14}HN_2O_{11} + 3HO$. Das Natronsalz wird wie das Kalisalz dargestellt, am besten durch Erhitzen von Chrysamminsäure mit essigsaurem Natron. Das Salz wie das Kalisalz, ziemlich schwer löslich; aus einer siedenden Lösung scheidet es sich beim langsamen Erkalten mehr krystallinisch, beim rascheren Erkalten als ein rothes Pulver ab, das aber auch die grüngelbe Farbe des Kalisalzes annimmt.

Die übrigen chrysamminsauren Salze sind nicht genauer untersucht; das Eisenoxydsalz ist wie das Eisenoxydulsalz dunkelviolett, das erstere ist unlöslich im Wasser, das Oxydulsalz löslich; das Goldoxydsalz (?) ist gelbbraun und löslich; das Cadmiumsalz ist leicht löslich, dunkelpurpurroth; das Kobaltoxydulsalz ist gelbbraun und unlöslich; das Nickeloxydulsalz purpurroth; das Platinsalz ist gelb und unlöslich; das Quecksilberoxydulsalz ist ebenso gefärbt. Eine Lösung von chrysamminsaurem Kali wird durch Quecksilberchlorid weder gefällt, noch gefärbt; das Strontiansalz ist heller und leichter löslich als das Barytsalz; das Silbersalz ist dunkelviolett und unlöslich; das Zinksalz ist purpurroth und schwer löslich.

*Fe.*

*Chrysanilsäure. Ein Zersetzungsproduct des Indigblaus, welches bei Einwirkung von kaustischem Alkali entsteht; es wurde von Fritsche entdeckt, und enthält nach dessen Analyse $HO.C_{28}H_{10}N_2O_5$. Es ist jedoch dieser Körper nicht immer von gleicher Zusammensetzung erhalten worden, und es fragt sich, ob die Verbindung wirklich eine reine und eigenthümliche ist.

Reines gepulvertes Indigblau wird in kochender Kalilauge von 1,45 specif. Gewicht, deren Siedepunkt bei 150° liegt, eingetragen, wobei es sich ohne Ammoniakentwickelung vollständig mit gelbrother Farbe löst; wird mit dem Eintragen fortgefahren, so zeigt sich nach einiger Zeit eine Ausscheidung kleiner, gelber Krystalle; man lässt



Digitized by Google

jetzt erkalten, wobei das Ganze zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Diese enthält überschüssiges Kalihydrat, chrysanilsaures Kali und eine dunkelfarbige Substanz, die schwer abzuscheiden ist. Statt reiner Kalilauge von 1,45 specif. Gewicht lässt sich auch eine solche anwenden, die vorher mit chlorsaurem Kali gesättigt ist; es bildet sich dann weniger von der fremden, dunkelfarbigen Substanz. Die alkalische Masse wird im Wasser gelöst, dabei scheidet sich schnell Indigblau aus, man sättigt daher die Lösung sogleich beinahe vollständig mit verdünnter Säure, worauf ein blaugrüner Niederschlag entsteht, und aus dem Filtrat scheidet ein weiterer Zusatz von Säure die Chrysanilsäure in Flocken ab; die unreine Säure wird in Wasser vertheilt, mit Kalilösung tropfenweise nur so weit versetzt, bis die Flüssigkeit eine goldgelbe Farbe angenommen hat (bei einem Ueberschuss von Kali tritt schon eine Zersetzung ein, und die Lösung wird grünlich), worauf Säurezusatz die Chrysanilsäure in voluminösen, braunrothen Flocken fällt, die bei dem Trocknen sehr zusammenschrumpfen und ein zerreibliches, dunkelbraunrothes, amorphes Pulver hinterlassen. Mit 40- bis 50grädigem Branntwein erhitzt, löst sich dasselbe, und beim Erkalten krystallisirt die Chrysanilsäure in sternförmig gruppirten, sehr kleinen Nadeln aus.

Die Chrysanilsäure löst sich wenig im Wasser, leicht im Alkohol, auch in wasserhaltendem Weingeist. Alkalien lösen die Säure mit rein goldgelber Farbe, so lange die Base nicht im Ueberschuss ist; bei Ueberschuss derselben wird die Flüssigkeit grünlich, und es scheidet sich beim Stehen an der Luft auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine blaue Schicht vom Ansehn des Indigblaus ab. Die gelbe alkalische Lösung zu der siedenden, schwach angesäuerten Lösung von essigsaurem Zinkoxyd oder Bleioxyd gesetzt, giebt ziegelrothe, etwas krystallinische Niederschläge von chrysamminsaurem Zink- oder Bleisalz.

Die Chrysanilsäure wird leicht zersetzt, wie durch Alkalien so auch beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, besonders mit Schwefelsäure; die Flüssigkeit färbt sich hiebei blauroth, die Lösung wird dunkler, bis alle Chrysanilsäure zersetzt ist; sie zerfällt nämlich in Anthranilsäure, welche gelöst bleibt, und in einen beim Erkalten der Lösung in ganz dunkelblauschwarzen Krystallen sich abscheidenden Körper, der sich, nicht getrocknet, in Weingeist mit bläulichrother Farbe löst, bei dem Trocknen aber schon verändert wird. Dieser Körper ist nicht von constanter Zusammensetzung erhalten und noch nicht genau untersucht worden. Auch beim Kochen einer weingeistigen Lösung von Chrysanilsäure mit verdünnten Mineralsäuren findet Zersetzung statt; es bildet sich eine rothbraune Lösung, aus welcher sich beim Erkalten rothbraune Krystalle abscheiden.

Salpetersaures Silberoxyd fällt die Chrysanilsäure, der zuerst gelbrothe Niederschlag wird bald dunkelbraun, und bei Zusatz von Salpetersäure grau; er enthält viel Silber, ausserdem aber noch mehrere andere Substanzen.

Concentrirtes Ammoniak löst die Chrysanilsäure mit goldgelber Farbe; bei Ueberschuss von Ammoniak wird die Lösung bald grüngelb, und es scheiden sich grüngelbe Krystalle ab, die kein Ammoniaksalz sind.

Die Chrysanilsäure, ihre Verbindungen und Zersetzungsproducte

Digitized by Google

sind zu unvollständig untersucht, um die Zusammensetzung und Entstehung der Säure und ihre Zerlegungsproducte angeben zu können.

*Fe.*

Chrysanisylsäure[1]), Chrysanisinsäure, Chrysanissäure. Diese 1849 von Cahours entdeckte Säure ist ein Zersetzungsproduct, welches neben Binitranisol und Trinitranisol bei Einwirkung von kochender Salpetersäure auf Anisylsäure oder auf Nitranisylsäure entsteht (s. diese, Supplement S. 302). Ihre Formel ist $HO.C_{14}H_4N_3O_{13}$, sie ist also isomer mit Trinitranisol, und unterscheidet sich von der Pikrinsäure ($HO.C_{12}H_2N_3O_{13}$) nur durch $C_2H_2$, ist also dieser vielleicht homolog.

Zur Darstellung der Chrysanisylsäure wird die Nitranisylsäure (s. diese, Supplement S. 306) mit dem $2^1/_2$- bis 3fachen Gewicht rauchender Salpetersäure $^1/_2$ bis höchstens $^3/_4$ Stunden gelinde gekocht, und darauf die Flüssigkeit mit dem 15- bis 20fachen Volum Wasser übergossen, wobei sich ein, beim Erkalten bald erstarrendes Oel abscheidet, ein Gemenge von Binitranisol und Trinitranisol mit vorwaltender Chrysanisylsäure. Die krystallinische Masse wird auf einem Filter mit verdünntem Ammoniak ausgezogen, die Lösung durch Eindampfen concentrirt, das hiebei krystallisirende Ammoniaksalz in Wasser gelöst, und mit verdünnter Salpetersäure zersetzt, wobei die Säure sich in gelben Flocken abscheidet, welche zwischen Papier getrocknet, und aus Alkohol umkrystallisirt, in kleinen, goldgelben, glänzenden, rhombischen Blättchen erhalten werden.

Die Säure ist nicht merkbar löslich in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser; Alkohol löst sie kaum in der Kälte, aber in grosser Menge in der Wärme, und eine siedend gesättigte Lösung gesteht beim Erkalten daher fast vollständig. Aether löst die Säure ziemlich reichlich beim Erhitzen. In gelinder Wärme schmilzt die Säure und gesteht beim Erkalten krystallinisch; etwas stärker erhitzt verflüchtigt sie sich in gelben Dämpfen, welche sich beim Erkalten zu gelben Blättchen condensiren.

Kochende Salpetersäure verwandelt die Chrysanisinsäure in Pikrinsäure; mit Chlorkalk destillirt, bildet sie reichlich Chlorpikrin. Durch überschüssiges Kali wird die Säure zersetzt und braun gefärbt.

Chrysanisylsaure Salze. Diese Salze sind meist gelb, die Salze der Alkalien lösen sich im Wasser; auch das Kalisalz ist sehr leicht löslich, und dadurch unterscheidet sich diese Säure von der homologen Pikrinsäure.

Chrysanisylsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.C_{14}H_4N_3O_{13}$. Die Lösung der Säure in starkem Alkohol wird mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, die Flüssigkeit dann einige Zeit gekocht und mit Wasser versetzt, wobei sich der unreine Aether als ein flockiger Niederschlag abscheidet; er wird abfiltrirt, mit etwas Ammoniak und dann mit Wasser gewaschen, getrocknet, und aus siedendem Alkohol krystallisirt. Der Aether krystallisirt in durchscheinenden, glänzenden, schön goldgelben Blättchen, er löst sich nicht im Wasser, aber in Alkohol oder Aether, besonders in der Wärme, er schmilzt bei ungefähr 100°.

---

[1]) Annales de Chim. et de Phys. [3.] XXVII, p. 454; Journ. für prakt. Chem. XLIX, S. 274; Pharm. Centralbl. 1849, S. 808; Jahresbericht von Liebig u. Kopp. 1849, S. 406.

Digitized by Google

Chrysanisylsaures Ammoniak: $NH_4O.C_{14}H_4N_3O_{13}$. Die Säure wird in verdünntem Ammoniak gelöst und durch Abdampfen in der Wärme oder durch freiwilliges Verdampfen concentrirt. Das Salz krystallisirt in kleinen braunen Nadeln, schöner beim freiwilligen Verdampfen.

Chrysanisylsaures Silberoxyd: $AgO.C_{14}H_4N_3O_{13}$. Das Ammoniaksalz wird durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, der schön gelbe flockige Niederschlag mit Wasser gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet.

Die Lösung von chrysanilsaurem Ammoniak giebt mit salpetersaurem Bleioxyd einen chromgelben, flockigen Niederschlag, mit Eisenoxydsalzen einen gelben, mit salpetersaurem Kobaltoxydul einen schwach grünlich gelben, gelatinösen, mit Kupferoxydsalzen einen grüngelben, gallertartigen, mit concentrirter Quecksilberchloridlösung einen rothgelben, mit Zinksalzen einen hellgelben Niederschlag. *Fe.*

Chrysatrinsäure von Mulder, ist synonym mit der Aloeresinsäure von Schunck, während Mulder mit letztem Namen einen anderen Körper bezeichnet. Die Chrysatrinsäure bildet sich beim Erhitzen der Chrysamminsäure (s. d. A. Zersetzungsproducte) mit kohlensauren oder mit kaustischen Alkalien. *Fe.*

Chrysindin,
Chrysindin-Amid,
Chrysindin-Ammoniumoxyd,

sind von Mulder entdeckte, aber noch nicht vollständig untersuchte Producte der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die ammoniakalische Lösung der Chrysamminsäure (s. d. A. Zersetzungsproducte). *Fe.*

Chrysoharmin syn. mit Nitroharmalin, s. d. B. III, S. 776.

Chrysoidin nennt Kerndt einen gelben Farbstoff, der in äusserst geringer Menge neben einem rothen Farbstoff (dem Eoïdin) in den Spargelbeeren enthalten sein soll, er ist von angenehmem, den frischen Feigen ähnlichem Geruch; seine Zusammensetzung soll $C_{14}H_{22}O_8$ sein. *Fe.*

*Chrysolepinsäure (s. B. II, S. 290) ist, wie früher Liebig schon annahm, im reinen Zustande identisch mit Pikrinsäure, was namentlich durch die Untersuchungen von Marchand[1]), dann auch von Mulder[2]) und Robiquet[3]) unzweifelhaft nachgewiesen ist; ihre Salze haben dieselben Eigenschaften und die gleiche Form wie die pikrinsauren Salze. *Fe.*

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie, XLIV, S. 91.
[2]) Scheikund. Onderz. IV, p. 506.
[3]) Journ. de pharm. [3.] XIV, p. 179.

Digitized by Google

**Chrysophansäure**[1]) (von *χρυσός*, Gold, und *φαίνω*, ich scheine) (Heldt und Rochleder); Rheinsäure, Parietinsäure (Berzelius); Parietin (Thomson). Eine gelbgefärbte, krystallisirbare, aber schwache Säure, welche von Heldt und Rochleder zuerst rein aus der gelben *Parmelia parietina* dargestellt ward, welche Flechte ihre Farbe aber nicht allein dieser Säure verdankt. Herberger hatte schon früher in der genannten *Parmelia* zwei Farbstoffe gefunden, aber sie nicht weiter untersucht; Thomson hat die Säure aber offenbar unrein aus derselben Flechte erhalten. Schlossberger und Döpping fanden sie in der Rhabarberwurzel; sie zeigten, dass das, was früher von verschiedenen Autoren als Rhein, Rheumin, Rhabarberin, Rhabarbergelb, Rhabarberbitter oder Rhabarberstoff bezeichnet wurde, sowie auch die Rhabarbersäure von Brandes, noch mehr oder weniger verunreinigte Chrysophansäure gewesen sei. Bley und Diesel haben diese Säure später auch in der *Radix rhei Australis* gefunden. Die einfachste empirische Formel, welche nahe mit den Analysen stimmt, ist $C_{10}H_4O_3$; das Atomengewicht der Säure ist noch nicht bestimmt, es mag das doppelte oder vierfache sein, $C_{20}H_8O_6$ oder $C_{40}H_{16}O_{12}$; vielleicht richtiger aber dann $C_{20}H_7O_6$ oder auch $C_{40}H_{15}O_{12}$; denn die Formel $C_{10}H_4O_3$ oder $C_{40}H_{16}O_{12}$ giebt eher etwas mehr Wasserstoff, als im Mittel der verschiedenen Analysen gefunden wurde. Thomson giebt für offenbar unreine Chrysophansäure die Formeln $C_{40}H_{16}O_{14}$ und $C_{40}H_{16}O_{16}$; er hält diese Körper für unter sich verschieden, und verschieden wieder von der Chrysophansäure, und nennt sie Parietin und Parietinoxyd. Diese Körper sind aber nach dem gleichen Verfahren erhalten, wie die Säure von Heldt und Rochleder, und haben auch nahezu dieselben Eigenschaften.

Ob die Chrysophansäure aus einem Oel $C_{40}H_{28}$ (Heldt) oder $C_{40}H_{16}$ (Thomson) entstanden ist, muss bis jetzt als rein hypothetisch dahin gestellt bleiben. Wird für die Säure die Formel $C_{20}H_8O_6$ oder $C_{20}H_7O_6$ genommen, so zeigt sich in der Zusammensetzung eine Beziehung zum Naphthalin ($H.C_{20}H_7 = C_{20}H_8$, Naphthylwasserstoff), sowie zu dem in vielen Eigenschaften ihm ähnlichen Alizarin ($C_{20}H_6O_6$); es muss einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben, die Constitution der Chrysophansäure und ihre Beziehung zum Naphthalin und Alizarin festzustellen.

Um die Chrysophansäure darzustellen, wird die *Parmelia parietina* gut getrocknet, mit Alkohol, dem man zweckmässig Ammoniak oder Kalihydrat zusetzt, übergossen; die Flüssigkeit färbt sich bald dunkelroth; man giesst dieselbe alsdann ab, seiht sie durch Leinen und neutralisirt mit Essigsäure, wobei der Farbstoff in gelben, voluminösen Flocken niederfällt. Diese werden mit Wasser abgewaschen und nochmals in weingeistiger Kalilösung gelöst, wobei etwas Harz zurückbleibt; die alkalische Lösung wird wiederum mit Essigsäure gefällt, der Niederschlag mit Wasser abgewaschen und getrocknet, und nun in wenig siedendem, wasserfreiem Alkohol gelöst, worauf die Säure beim langsamen Erkalten in sternförmig gruppirten Nadeln sich abscheidet, welche

---

[1]) Rochleder und Heldt, Annal. der Chem. u. Pharm. XLVIII, S. 12; Schlossberger u. Döpping, Annal. der Chem. u. Pharm. L, S. 215; R. D. Thomson, Journ. f. prakt. Chemie, XXXIII, S. 218.

Digitized by Google

Nadeln durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wenig Alkohol gereinigt werden (Heldt und Rochleder).

Zur Darstellung der Chrysophansäure aus Rhabarberwurzel wird diese gepulvert, und im Verdrängungsapparat mit 80grädigem Weingeist ausgezogen, die Lösung abgedampft, der Rückstand in wenig 80procentigem Alkohol gelöst, und das Filtrat mit Aether versetzt, so lange sich noch ein Niederschlag bildet; es scheiden sich hier nämlich mehrere Harze ab, während die Chrysophansäure in der ätherischen Flüssigkeit gelöst bleibt, und beim Verdampfen derselben sich in warzigen Körnern abscheidet, welche durch Umkrystallisiren aus siedendem, wasserfreiem Alkohol gereinigt werden (Schlossberger und Döpping). Die Säure krystallisirt in goldgelben, metallisch glänzenden Nadeln; bei 100° getrocknet erscheint sie als eine orangegelbe, goldglänzende Masse, ähnlich dem krystallisirten Jodblei; sie ist geruchlos und fast geschmacklos, löst sich kaum in kaltem Wasser, in Alkohol oder Aether ist sie, besonders in der Wärme, in grosser Menge löslich; eine sehr verdünnte Lösung erscheint noch merklich gelb gefärbt. Bei höherer Temperatur verdampft ein kleiner Theil der Chrysophansäure unzersetzt, und sublimirt in goldgelben Nadeln, der grössere Theil wird zersetzt, wobei ein kohliger Rückstand bleibt. Die Säure löst sich, ohne zersetzt zu werden, in concentrirter Schwefelsäure; Wasser fällt sie aus der Lösung; verdünnte Salpetersäure verändert die Säure selbst bei fortgesetztem Kochen nicht; durch concentrirte Salpetersäure wird sie aber erst beim Kochen zersetzt, und in eine rothe Substanz verwandelt, welche mit Ammoniak eine violettrothe Lösung giebt, die nun durch Essigsäure nicht mehr gefällt wird, aus der sich aber beim Kochen mit Kali, unter Entwickelung von Ammoniak, ein violetter, unlöslicher Körper abscheidet. Chrysophansäure in Kalilauge gelöst, wird selbst beim Eindampfen bis zur Trockne nicht zersetzt.

Die Chrysophansäure löst sich in Alkalien mit schön dunkelrother Farbe; diese Färbung ist so charakteristisch, dass eine verdünnte Lösung der Säure ein sehr empfindliches Reagens auf Alkalien ist. Die chrysophansauren Alkalien sind violett oder blau; wird die Lösung der Säure in überschüssiger Kalilauge eingedampft, so scheidet das Salz sich in blauen Flocken ab, in Wasser lösen sich die Flocken wieder mit rother Farbe. Beim Abdampfen des gelösten Ammoniaksalzes geht Ammoniak fort. Die alkalischen Salze werden durch Barytsalze und essigsaures Bleioxyd gefällt, die Niederschläge zersetzen sich an der Luft unter Anziehung von Kohlensäure. Eine siedende weingeistige Lösung der Säure giebt bei Zusatz von, in Alkohol gelöstem, basisch-essigsaurem Bleioxyd einen schwach gelblichen Niederschlag, der bei Zusatz von Wasser und Kochen damit verschwindet, indem sich jetzt gelatinöse, schön carminroth gefärbte Flocken ausscheiden; diese sind im Wasser unlöslich, und werden durch Waschen mit Alkohol zersetzt; beim Trocknen an der Luft zieht das Salz Kohlensäure an, so dass sich das Atomengewicht der Säure nicht daraus bestimmen lässt; im luftleeren Raum getrocknet, stellt es nach dem Zerreiben ein zinnoberrothes Pulver dar. *Fe.*

Chrysoretin nennen Bley und Diesel[1]) ein gelbes Harz,

[1]) Archiv der Pharm. [2.] LV. S. 273; Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1848, S. 828.

Digitized by Google

welches sie aus den Sennesblättern erhielten, indem sie das wässerige Extract derselben nach dem Eindampfen im Wasserbade zuerst mit Alkohol extrahirten, dann die alkoholische Lösung abdampften und mit Aether behandelten. Man verdampft die ätherische Lösung, wobei das sogenannte Chrysoretin als eine bräunlichgelbe, harzige Masse zurückbleibt, unzweifelhaft ein Gemenge verschiedener Substanzen; die Masse schmeckt bitter und hat den Geruch nach Sennesblättern. Dieses unreine Harz löst sich wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol oder Aether; die ätherische Lösung ist schön goldgelb, wie die Chrysophansäure; es löst sich auch in Alkalien mit schön rother Farbe, ähnlich wie die genannte Säure, und wegen dieser Aehnlichkeit ist es Chrysoretin genannt. Aus der alkalischen Lösung wird es durch Säuren gefällt; eine Lösung wird durch Bleiessig, Zinnchlorür und salpetersaures Quecksilberoxydul niedergeschlagen, salpetersaures Silberoxyd wird dadurch reducirt. Ob dieses unreine Harz Chrysophansäure oder eine ähnliche Säure enthält, wäre durch eine weitere Untersuchung zu ermitteln.

*Fe.*

Cinchonetin. Zersetzungsproduct des Cinchonins. Kocht man schwefelsaures Cinchonin mit Bleisuperoxyd und setzt so lange tropfenweise verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis das Cinchonin zerstört ist, was man daran erkennt, dass eine Probe durch Kali oder Ammoniak nicht mehr getrübt wird, so findet sich, nach Marchand, in der Lösung eine Substanz vor, welche er Cinchonetin genannt hat.

Zur Darstellung desselben wird aus der Lösung die Schwefelsäure durch kohlensaures Bleioxyd, die Spuren von Bleioxyd, welche in der Flüssigkeit vorkommen können, durch Schwefelwasserstoff entfernt, und die filtrirte Lösung zur Trockne verdampft. Das Cinchonetin stellt eine tief violette, bei durchscheinendem Lichte rothgelbe, amorphe, bitter schmeckende Masse dar, welche an der Luft zerfliefst, beim Erhitzen, unter Entwickelung weifser, ammoniakalischer Dämpfe schmilzt, die sich entzünden und mit rufsender Flamme, unter Abscheidung einer schwer verbrennlichen Kohle, verbrennen. In Wasser löst sich der Körper mit rother Farbe; auch in Weingeist ist er löslich, aber unlöslich in Aether. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit rother Farbe ohne Zersetzung aufgenommen. Chlor entfärbt das Cinchonetin augenblicklich. Alkalien lösen es mit Purpurfarbe, welche an der Luft bald schmutzig gelb wird; Säuren scheiden dann kein Cinchonetin mehr aus. Die Lösung in Wasser wird durch Bleiessig gefällt; der Niederschlag ist violett, erleidet aber an der Luft ebenfalls bald Zersetzung.

*Gr.*

*Cinchonin. Für das reine Cinchonin bestätigt Hlasiwetz die Formel: $C_{20}H_{12}NO$, oder vielleicht richtiger: $C_{40}H_{23}N_2O_2$; Laurent giebt die Formel: $C_{38}H_{22}N_2O_2$. Diese Abweichungen liegen in der grofsen Verschiedenheit des Cinchonins selbst begründet und Hlasiwetz[1]) hat durch Versuche nachgewiesen, dass diese verschiedenen Formeln bestimmten Cinchoninsorten wirklich entsprechen. Ferner ist derselbe der Meinung, dass eine kleine Beimengung des wahrschein-

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXXVII, S. 50.

Digitized by Google

lich häufig damit vorkommenden Cinchotins (β Chinins) hinreichen wird, um diese Formeln mit höherem Kohlenstoffgehalte in die mit dem niedrigeren Laurent's zu verwandeln.

Ueber die Darstellungsmethode des Cinchonins von Calvert s. Art. Chinin. Hlasiwetz erhielt dasselbe bei fractionirten Krystallisationen des käuflichen Cinchonins in mässig grofsen, glänzenden Prismen; in einem Strom von Ammoniak oder Wasserstoffgas sublimirt, erhält man ausgezeichnete, mehr als zolllange, glänzende Prismen.

Das Cinchonin zeigt eine grofse Beständigkeit gegen oxydirende Mittel; aus den Behandlungen mit Chlor, mit Braunstein und Schwefelsäure, mit übermangansaurem Kali, mit Salpetersäure, mit Chlorphosphor, ferner nach dem Kochen mit saurer Platinchloridlösung, nach dem Gähren mit Emulsin, geht entweder wieder der unveränderte Atomcomplex des Cinchonins hervor, oder man erhält, wie mit Chlor, eine harzartige Masse, aus deren Lösung man mit Ammoniak wieder reines Cinchonin fällen kann (Hlasiwetz).

Die alkoholischen Lösungen des Cinchonins, sowie seiner Salze, besitzen ein Drehungsvermögen nach rechts, sowie auch die der gechlorten und gebromten Substitutionsproducte desselben.

## Substitutionsproducte des Cinchonins.

In dem Cinchonin können, nach Laurent[1]), mehrere Wasserstoffäquivalente durch Chlor und Brom vertreten werden, ohne dass dabei die molekulare Gruppirung der Elemente, wie es scheint, eine wesentliche Aenderung erleidet.

Chlorcinchonin: $C_{38}\left\{\begin{matrix}H_{20}\\Cl_2\end{matrix}\right\}N_2O_2$ (Laurent).

Beim Einleiten von Chlor in eine warme, concentrirte Lösung von chlorwasserstoffsaurem Cinchonin setzt sich ein schweres, krystallinisches Pulver ab, welches durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser reines chlorwasserstoffsaures Chlorcinchonin darstellt. Zur Darstellung der Base löst man dasselbe in kochendem Wasser und setzt Ammoniak zu, worauf dieselbe als leichter, flockiger Niederschlag gefällt wird, welcher ausgewaschen und in Alkohol gelöst, beim Erkalten krystallisirt, und mit Kali destillirt, chlorfreies Chinolin liefert.

Das salpetersaure Salz der chlorhaltigen Basis ist in Wasser wenig löslich.

Chlorwasserstoffsaures Chlorcinchonin: $C_{38}\left\{\begin{matrix}H_{20}\\Cl_2\end{matrix}\right\}N_2O_2$, $2HCl$.

Die Darstellung dieses Salzes ist im Vorhergehenden bereits beschrieben worden. In Wasser ist es nur wenig löslich, zur Lösung in Alkohol bedarf es 50 Thle. desselben.

Chlorwasserstoffsaures Chlorcinchonin-Platinchlorid: $C_{38}\left\{\begin{matrix}H_{20}\\Cl_2\end{matrix}\right\}N_2O_2$, $2HCl + 2PtCl_2 + 2HO$. Man erhält es durch Zusammenbringen der Lösungen als blassgelbes Pulver.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 8 und Annal. de Chim. et de Phys. [3.] T. XXIV, p. 303 — 307.

Digitized by Google

Bromwasserstoffsaures Chlorcinchonin: $C_{38}\left\{\begin{matrix}H_{20}\\Cl_2\end{matrix}\right\}N_2O_2$, $2\,HBr$. Durch Behandlung der chlorhaltigen Base mit Bromwasserstoffsäure dargestellt. Es ist wenig löslich und krystallisirt in glänzenden, schuppigen Nadeln; isomorph mit dem chlorwasserstoffsauren Cinchonin.

Bromcinchonin: $C_{38}\left\{\begin{matrix}H_{21}\\Br\end{matrix}\right\}N_2O_2$.

Wird durch Zusatz von Brom zu feuchtem chlorwasserstoffsauren Cinchonin erhalten. Nach Verlauf einiger Minuten wird der Bromüberschuss mit etwas Alkohol weggenommen; der Rückstand ist ein Gemenge von brom- und chlorwasserstoffsaurem Bromcinchonin und $^3/_2$fach Bromcinchonin. Man behandelt ihn mit wenig kochendem Alkohol, bringt zu der decantirten Lösung Ammoniak und verjagt einen Theil des Alkohols durch Kochen. Beim Erkalten scheidet sich die bromhaltige Basis aus, welche durch Krystallisation gereinigt wird.

Chlorwasserstoffsaures Bromcinchonin: $C_{38}\left\{\begin{matrix}H_{21}\\Br\end{matrix}\right\}N_2O_2$, $2\,HCl$. Entsteht durch Behandlung der Basis mit Chlorwasserstoffsäure und ist den genannten Salzen isomorph.

Das Platindoppelsalz hat die Formel: $C_{38}\left\{\begin{matrix}H_{21}\\Br\end{matrix}\right\}N_2O_2$, $2\,HCl + 2\,PtCl_2 + 2\,HO$; es bildet ein blassgelbes Pulver.

Anderthalb Bromcinchonin: $C_{76}\left\{\begin{matrix}H_{41}\\Br_3\end{matrix}\right\}N_4O_4$, entsteht zugleich mit dem Vorigen. Nach Behandlung des Gemenges mit Alkohol gießt man Wasser auf den Rückstand, erhitzt zum Kochen und bringt Ammoniak zu, wodurch ein weißer, voluminöser Niederschlag entsteht, welcher nach dem Trocknen aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt. Das Salz besitzt einen sehr schwach bittern Geschmack; beim Erhitzen schmilzt es und schwärzt sich plötzlich unter Aufblähen.

Nach Anderen wäre dieses Salz nur ein Gemenge von Einfach-Bromcinchonin mit Zweifach-Bromcinchonin: $C_{38}\left\{\begin{matrix}H_{20}\\Br_2\end{matrix}\right\}N_2O_2$, welches als isomorphe Verbindung damit krystallisirt, ohne sich zu theilen.

Chlorwasserstoffsaures Anderthalb-Bromcinchonin: $C_{38}\left\{\begin{matrix}H^{41}/_2\\Br_{3/_2}\end{matrix}\right\}N_2O_2$, $2\,HCl$. Die kochende alkoholische Lösung der Base wird mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure zersetzt; beim Erkalten scheiden sich, wie bei den anderen Salzen, rhombische Tafeln ab.

Das Platindoppelsalz: $C_{38}\left\{\begin{matrix}H^{41}/_2\\Br_{3/_2}\end{matrix}\right\}N_2O_2$, $2\,HCl + 2\,PtCl_2 + 2\,HO$, erhält man als sehr blassgelben Niederschlag aus der wäßerigen Lösung.

Chlorbromwasserstoffsaures Anderthalb-Bromcinchonin: $C_{76}\left\{\begin{matrix}H_{41}\\Br_3\end{matrix}\right\}N_4O_4$, $2\,HCl$, $2\,HBr$, wird erhalten beim Uebergießen von chlorwasserstoffsaurem Cinchonin mit Brom; man kocht zuerst mit Alkohol aus, gießt zum Rückstande nochmals kochenden Alkohol und Ammoniak, wobei es sich löst. Giebt man nun einen geringen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure zu, so scheiden sich Krystalle ab, die mit den

Digitized by Google

früher genannten Verbindungen isomorph sind. Das Salz ist in kochendem Alkohol nur wenig löslich, ziemlich leicht aber in Wasser.

Das salpetersaure Anderthalb-Bromcinchonin krystallisirt in glänzenden, in Wasser und Alkohol wenig löslichen Nadeln.

Zweifach-Bromcinchonin: $C_{38}\left\{\begin{matrix}H_{20}\\Br_2\end{matrix}\right\}N_2O_2$. Man gießt überschüssiges Brom auf saures, chlorwasserstoffsaures Cinchonin, dem man etwas Wasser zugesetzt hat; nach beendigter Einwirkung verjagt man den Bromüberschuss durch Erhitzen, erhitzt nun mit Wasser zum Sieden, filtrirt, fügt Weingeist zu, erhitzt von Neuem und neutralisirt mit Ammoniak. Beim Erkalten setzen sich perlmutterglänzende Nadeln der Base ab. Sie ist farblos, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol, bei 200° C. schmelzbar, bei 160° C. verliert sie kein Wasser. Nach mehrtägigem Stehen ihrer Lösung in einem offenen Gefäße scheidet sich das Hydrat der Base in rectangulären Octaëdern ab, die bei 120° C. 2 At. Wasser verlieren.

Durch Behandeln mit Salzsäure erhält man das saure, chlorwasserstoffsaure Salz: $C_{38}\left\{\begin{matrix}H_{20}\\Br_2\end{matrix}\right\}N_2O_2$, 2 HCl.

Die Form der im Vorstehenden aufgeführten isomorphen Verbindungen ist ein gerades, rhombisches Prisma, durch Vorherrschen der Endfläche zur Tafel verkürzt; die schärferen Kanten des Prismas sind durch je zwei sich in Punkten berührende Flächen von $\breve{P}\infty$ ersetzt.

*Gr.*

## *Cinchoninsalze.

Chlorwasserstoffsaures Cinchonin, saures, $\dot{C}i$, 2 HCl (Laurent). Wird erhalten durch Behandeln von Cinchonin mit einem Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure. Beim Verdampfen der Lösung und Wiederauflösen des Rückstandes in schwachem Alkohol krystallisirt dasselbe bei freiwilligem Verdunsten in rechtwinkeligen Tafeln mit rhombischer Basis; es ist sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

Chromsaures Cinchonin. Entsteht durch Vermischen von schwefelsaurem Cinchonin mit saurem chromsaurem Kali in kalter Lösung als gelber, amorpher Niederschlag und nach längerem Stehen auch als prismatische Krystalle. Schmilzt in Wasser und Alkohol in der Wärme zu einer zähen, gelbbraunen Masse.

Cyanursaures Cinchonin. Aus einer Auflösung von frisch gefälltem Cinchonin in einer siedenden, gesättigten Lösung von Cyanursäure krystallisirt dieses Salz in flachen, vierseitigen, geschobenen Säulen, welche in Wasser schwer löslich, in Alkohol und Aether unlöslich sind. Sie enthalten Cyanursäure und Cinchonin und verlieren bei 100° 17,79 Proc. Wasser; über 200° C. werden sie zersetzt.

Ferrocyanwasserstoffsaures Cinchonin, $\dot{C}i, H_4 . 2Cfy + 4HO$ (Dollfus). Gelber krystallinischer Niederschlag, der für sich oder in wässeriger Lösung beim Erhitzen in Blausäure und einen sich blauenden Rückstand zerfällt. Gegen Eisenoxydul und Oxydsalze verhält er sich, wie die entsprechende Kaliumverbindung.

Digitized by Google

Ferridcyanwasserstoffsaures Cinchonin, $\overset{+}{Ci}, H_3 . 2\,Cfy + 4\,HO$ (Dollfus). Dem vorigen ähnlich.

Fluorwasserstoffsaures Cinchonin, $\overset{+}{Ci}, HFl$. Entsteht, nach Elderhorst, durch Auflösung von frisch gefälltem Cinchonin in verdünnter Fluorwasserstoffsäure und krystallisirt beim Verdunsten in farblosen Prismen, welche dem trimetrischen Systeme angehören; es sind vierseitige Säulen mit rhomboidalem Querschnitt und aufgesetzten vierseitigen Pyramiden. Aus Alkohol krystallisirt es nur, wenn die Lösung bis zur Trockne verdampft ist, in äufserst feinen, concentrisch gruppirten Nadeln, jedoch nur an der Oberfläche; die darunter befindliche Masse ist ein zäher, gelblicher Syrup. Sehr schön krystallisirt erhält man es aus verdünntem Alkohol. Bei 100° C. werden die Krystalle milchweifs, beim Erhitzen purpurroth.

Harnsaures Cinchonin, $\overset{+}{Ci}, HO . C_5 H N_2 O_2 + 4\,HO$. Man erhält es, nach Elderhorst, wenn man Harnsäure und frisch gefälltes Cinchonin, letzteres im Ueberschusse, mit vielem Wasser längere Zeit zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt. Es krystallisirt in 3 bis 4 Linien langen Prismen, worunter man viele dem Harmotom ähnliche Zwillinge bemerkt, löst sich in Wasser, sowie in heifsem Alkohol und Aether ziemlich schwer. Beim Trocknen werden die Krystalle undurchsichtig und zerfallen zu einem anfangs weifsen, dann schön schwefelgelben Pulver, indem (unter dem Mikroskop und bei gröfseren Massen auch mit bloſsem Auge sichtbar) in den Krystallen eine unaufhörliche Bewegung eintritt, wodurch sie in eine zahllose Menge kleiner Krystallindividuen, ohne Zweifel von anderer Form, umgesetzt werden. Bei 100° C verlieren die Krystalle 4 Aeq. Wasser.

Hippursaures Cinchonin ist ganz unkrystallisirbar. Die Lösung wird erst syrupförmig und erstarrt später zu einer amorphen, festen, durchsichtigen Masse. Durch Chlorwasserstoffsäure wird aus der Lösung Hippursäure in Krystallen ausgeschieden, durch Ammoniak Cinchonin daraus gefällt (Elderhorst).

Oxalursaures Cinchonin, durch Sättigen einer Lösung von Parabansäure mit überschüssigem Cinchonin bei Siedhitze erhalten. Die Lösung trocknet zu einer gelblichen, durchsichtigen Masse ein, welche allmälig weifs und krystallinisch wird. Chlorwasserstoffsäure scheidet daraus pulverige Oxalursäure ab. Beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure löst sie sich unter Bildung von Oxalsäure (Elderhorst).

Schwefelblausaures Cinchonin, $\overset{+}{Ci}, H\,Cy\,S_2$ (Dollfus), krystallisirt in glänzenden Nadeln.

Ueberchlorsaures Cinchonin: $C_{19} H_{11} NO, HO . ClO_7 + HO$ (Bödecker). Durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Cinchonin und überchlorsaurem Baryt und Verdampfen der Auflösung zur Krystallisation erhielt Bödecker d. J. [1]) luftbeständige, grofse, rhomboidale Prismen, die, nach Dauber [2]), dem diklinometrischen Systeme Neumann's angehören. Leicht löslich in Alkohol und Wasser; zeigt, auch in verdünnten Lösungen, einen Dichroismus von

[1]) Pharm. Centralbl. 1849. S. 808.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI, S. 66.

Digitized by Google

Blau und Gelb. Bei 100° C. schmilzt es unter Verlust von 3,57 Proc. Krystallwasser; etwas weiter erhitzt, zersetzt es sich mit Explosion.

Unterschwefligsaures Cinchonin fällt, nach Winkler, in feinen, weifsen Krystallnadeln, wenn man chlorwasserstoffsaures Cinchonin mit unterschwefligsaurem Natron versetzt; es löst sich fast gar nicht in kaltem Wasser.

Weinsaures Cinchonin: $\overset{+}{Ci}_2, HO.C_4H_2O_5 + 2HO$. Beim Neutralisiren des sauren weinsauren Kalis mit Cinchonin bildet sich dasselbe nach dem Erkalten oder Abdunsten, in Form von büschelförmig gruppirten, ziemlich grofsen Krystallnadeln, welche sich in Wasser schwierig lösen, sich an der Luft unverändert erhalten und erst bei 100° bis 120° C. ihr Krystallwasser verlieren. Wasserfrei zeigen sie elektrische Polarität. Durch Kali lässt sich das Cinchonin vollständig ausfällen. Bei 180° C. wird es zersetzt (Arppe).

Cinchonin-Quecksilberchlorid: $\overset{+}{Ci}, 2H\ddot{C}l + 2\,Hg\ddot{C}l$, wird nach Hinterberger erhalten, wenn man gleiche Gewichtstheile Cinchonin und Quecksilberchlorid in sehr starkem Weingeist löst, die Lösung des Cinchonins mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und beide Auflösungen unter beständigem Umrühren mischt. Alsbald erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer Masse von kleinen Krystallnadeln. Die lufttrockenen Krystalle können ohne Veränderung im Wasserbade vollständig getrocknet werden. Die Verbindung ist in kaltem Wasser fast unlöslich, sowie auch in mäfsig starkem Alkohol und Aether, ziemlich leicht löslich dagegen in heifsem Wasser und etwas erwärmtem wässerigen Weingeist. Von kalter concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird dieselbe in grofser Menge gelöst. *Gr.*

**Cinchotin.** Mit diesem Namen bezeichnet Hlasiwetz[1]) eine von ihm im käuflichen Cinchonin aufgefundene Modification des Chinins, welche Heiningen[2]) auch als Bestandtheil des Chinoidins nachgewiesen und $\beta$ Chinin genannt hat. (Siehe im Suppl. Art. Chinin.) *Gr.*

**Cinchovatin, syn. mit Cinchovin;** organische Base. Formel: $C_{46}H_{27}N_2O_8$. Manzini[3]) belegt mit diesem Namen ein neues, von ihm in der hellen Jaen-Chinarinde (*China ovata*) entdecktes Alkaloid; die Darstellung ist dieselbe, wie diejenige des Chinins. Es krystallisirt in verlängerten, ziemlich voluminösen, farb- und geruchlosen, bitter schmeckenden Prismen aus einer heifs gesättigten, alkoholischen Lösung. Wenig löslich in Aether, fast gar nicht in Wasser. In der Wärme schmilzt das Cinchovatin ohne Wasserverlust bei 185° bis 190° C., und ist nicht flüchtig.

Es bildet mit Säuren gewöhnlich krystallisirbare, ziemlich lösliche Salze, welche durch reine und kohlensaure Alkalien unter Abscheidung der Basis zersetzt werden. Ueberschüssiges Ammoniak löst einen Theil des Niederschlages und setzt ihn beim freiwilligen Verdunsten krystallinisch wieder ab; der von Ammoniak nicht gelöste, amorphe Antheil

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 50; Liebig u. Kopp Jahrber. 1850. S. 420.

[2]) Chem. Gaz. 1849. p. 319, 325; Liebig und Kopp, Jahrber. 1849. S. 371.

[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIV, S. 281.

Digitized by Google

verwandelt sich in eine krystallinische, weisse, perlmutterglänzende Masse.

Nach Winkler ist das Cinchovatin identisch mit dem Aricin oder Cusconin. *Gr.*

Cinnameïn, Toluïöl zum Theil (s. B. II, S. 298). Dieser von Fremy und Plantamour entdeckte Körper soll auch im Tolubalsam sich finden (Deville). Nach Kopp ist das aus dem flüssigen Storax dargestellte Styracin identisch mit dem Cinnameïn, und zwar kommt das amorphe, flüssige Styracin mit dem Cinnameïn, das krystallisirende Styracin mit dem Metacinnameïn (von Fremy) überein, so dass Cinnameïn und Metacinnameïn auch identisch wären; die Formel für beide wäre also $C_{36}H_{18}O_4$ (Kopp) oder $C_{36}H_{16}O_4$ (Strecker und Wolff).

Das Cinnameïn zerfällt beim Verseifen mit Alkalien in Zimmtsäure und ein Oel, welches Fremy Peruvin geannt hat und dessen Zusammensetzung $C_{18}H_{12}O_2$ ist; dieses wäre identisch mit Kopp's Styraçon, welches auch $C_{18}H_{12}O_2$ ist; Wolff erhielt durch Zerlegung des Styracins einen leicht schmelzbaren Körper, den er Styron nennt, und der seiner Zusammensetzung wie seinem Verhalten nach, als der Alkohol der Cinnamylreihe erscheint, er ist $C_{18}H_{10}O_2$. Dieser Körper unterscheidet sich also im Schmelzpunkt wie in der Zusammensetzung von dem Peruvin von Fremy[1]).

Nach Gerhardt wäre das Cinnameïn mit dem aus der salpetersauren Verbindung abgeschiedenen Zimmtöl (s. Cinnamylwasserstoff, Bd. II, S. 302) identisch, und seine Formel also $C_{18}H_8O_2$ (Gerhardt's organ. Chemie, II, S. 206). Es fehlt bis jetzt eine vergleichende Untersuchung des Cinnameïns aus dem Perubalsam und desjenigen aus Tolubalsam, mit dem Styracin aus flüssigem Storax und dem Oel aus dem salpetersauren Zimmtöl, um hier zu entscheiden, welches die richtige Zusammensetzung des Cinnameïns, und ob es wirklich mit dem Styracin oder mit dem Cinnamylwasserstoff, oder mit beiden identisch oder vielleicht nur isomer ist. (Ueber Darstellung und Eigenschaften des Styracins s. d. A.) *Fe.*

*Cinnamol [I], Cinnamen, Cinnamomin (Gerhardt und Cahours), Cinnamidwasserstoff (Löwig), ein flüchtiger Kohlenwasserstoff, $C_{16}H_8$, der sich bei der trockenen Destillation von zimmtsaurem Kupferoxyd bildet (Kopp), oder wenn Zimmtsäure mit Kalk oder Baryt destillirt wird, oder endlich wenn die Dämpfe derselben durch eine schwach glühende Röhre geleitet werden, wobei die Zimmtsäure, $HO.C_{18}H_7O_4$, in Cinnamol ($C_{16}H_8$) und Kohlensäure ($2CO_2$) zerfällt. Dieses Cinnamol ist identisch mit Styrol und erstarrt beim Erwärmen in zugeschmolzenen Kügelchen zu Metastyrol (Hempel).

Auch das Draconyl von Glénard und Boudault ist identisch mit Styrol, und Cinnamol wie Draconyl daher synonym mit Styrol (s. d. A.). *Fe.*

Cinnamol [II], von Gerhardt, oxydirtes Zimmtöl,

---

[1]) Compt. rend. des trav. de chim. par Laurent et Gerhardt, 1850, p. 140; Annal. der Chem. u. Pharm. LXX, S. 1 u. 10, LXXV, S. 297; Pharm. Centralbl. 1849, S. 806 und 507; 1850, S. 813; Jahresbericht von Liebig u. Kopp, 1849, S. 450; 1850, S. 516.

Digitized by Google

Cinnamylhydrür, ist das aus der salpetersauren Verbindung abgeschiedene Zimmtöl, der Cinnamylwasserstoff von Dumas und Péligot (B. II, S. 302); nach Gerhardt, identisch mit Cinnamein von Fremy, und Toluiöl (s. d. Art.) *Fe.*

*Cinnamylchlorür, (s. B. II, S. 300). (Cinnamylbioxychlorid von Löwig) ward von Cahours[1]) erhalten als Zersetzungsproduct der Zimmtsäure durch Phosphorchlorid (s. dieses Suppl. Cinnamylsäure, Verwandlungen durch Phosphorchlorid).

Zur Darstellung erwärmt man Zimmtsäure mit Phosphorchlorid in einer Retorte und destillirt das saure Destillat für sich. — Das zwischen 250° und 265° Uebergehende, wird mit Wasser gewaschen, und über Chlorcalcium rectificirt. Das Destillat ist ein gelbliches Oel, welches die Zusammensetzung $C_{18}H_7ClO_2$ hat, daher Cahours es als das Chlorür des Cinnamyls ansieht: $C_{18}H_7O_2.Cl$. Es hat ein specif. Gewicht von 1,207, siedet bei 260° bis 262°, verwandelt sich in feuchter Luft unter Aufnahme von Wasser bald in Salzsäure und Zimmtsäure:

$$\underbrace{C_{18}H_7O_2.Cl}_{\text{Cinnamylchlorür}} + 2HO = \underbrace{HO.C_{18}H_7O_3}_{\text{Zimmtsäurehydrat}} + HCl.$$

Mit Alkohol übergossen, erhitzt sich das Oel stark, und bei Zusatz von Wasser scheidet sich ein schweres Oel aus, der Zusammensetzung und den Eigenschaften nach zimmtsaures Aethyloxyd. Mit Ammoniakgas behandelt, giebt das Cinnamylchlorür Salmiak und eine feste, weisse Substanz, die aus kochendem Wasser in dem Benzamid ähnlichen Nadeln krystallisirt (Cinnamylamid?).

Mit Anilin erhitzt sich das Cinnamylchlorür und giebt Cinnanilid (s. d. A. im Suppl. S. 226).

Wird Cinnamylchorür über Cyanquecksilber oder Cyankalium wiederholt destillirt, so bildet sich Chlorkalium oder Chlorquecksilber, und ein noch etwas chlorhaltiges Oel, wahrscheinlich Cinnamylcyanür; es bräunt sich bald an der Luft und geht bei Gegenwart von Feuchtigkeit in Blausäure und Zimmtsäure über (Cahours). *Fe.*

Cinnamylcyanür, siehe Cinnamylchorür von Cahours, Zersetzung durch Cyanquecksilber oder Cyankalium. *Fe.*

Cinnamylhydramid ist ein Product, welches bei der Einwirkung von Ammoniak auf Zimmtöl entsteht und von Laurent dargestellt wurde; es ist eine krystallinische Substanz, deren Zusammensetzung $NH_2.C_{18}H_8O$ oder $C_{54}H_{24}N_2$ sein soll; es fehlen alle weiteren Angaben über Darstellung und Verhalten. *Fe.*

Cinnamylhydrür, syn. Cinnamol von Gerhardt oder Cinnamylwasserstoff von Dumas und Peligot.

Cinnamyljodür nennt Despan einen Körper von nicht bekannter Zusammensetzung, der sich aus Zimmtwasser durch Zusatz einer Lösung von Jod in Jodkalium in goldgelben, metallisch glänzenden Nadeln abscheiden soll. Der Körper riecht zimmtartig, schmeckt süss, löst sich in Alkohol und Aether, wird vom Wasser zersetzt, schmilzt leicht, verflüchtigt sich bei gewöhnlicher Temperatur; bei hö-

[1]) Annal. de chim. et phys. [3.] XXIII, p. 341; Annal. der Chem. u. Pharm. LXX, S. 43.

Digitized by Google

herer Temperatur wird er zerlegt; seine Zusammensetzung soll $C_{18} H_8 O_2 + I_6 + KI$ sein. (Gerhardt, org. Chem. 1846, II, S. 207, nach dem Journ. de Pharm. 1840, XXVI, p. 207, Wittstein's etym.-chem. Handwörterbuch.) *Fe.*

***Cinnamylsäure.** Normal-Cinnamat. Zimmtsäure. (S. Bd. II, S. 301.) Die Zusammensetzung der Cinnamylsäure ist, wie angegeben, $HO.C_{18} H_7 O_3$. Die aus altem Zimmtöl sich abscheidenden Krystalle wurden früher schon bemerkt, jedoch für Benzoësäure gehalten.

Die Säure findet sich im Perubalsam, zuweilen krystallisirt, ferner im Tolubalsam und im flüssigen Storax; sie bildet sich bei Einwirkung von Kali auf Cinnameïn (Fremy), und beim Erhitzen von Styron mit concentrirter Kalilauge und Bleihyperoxyd, oder beim Kochen von Styron mit Chromsäure; beim Erhitzen von Styron mit Salpetersäure, unter Zusatz von Harnstoff, bildet sich Nitrozimmtsäure (Wolff[1]).

Zur Darstellung von Cinnamylsäure wird schwarzer Perubalsam im Weingeist gelöst und mit weingeistiger Kalilösung versetzt, so lange sich noch ein Niederschlag, eine Verbindung von Kali und Harz, ausscheidet; die klare weingeistige Lösung wird mit Wasser vermischt, wobei sich ein Oel (Cinnameïn) abscheidet, das Filtrat abgedampft, und nach Verjagen des Weingeistes aus der Lösung durch Säure die Zimmtsäure gefällt. Oder man kocht den Perubalsam mit überschüssigem Kali in wässeriger Lösung, verdünnt das Filtrat mit hinreichend kochendem Wasser und versetzt die siedende Lösung mit überschüssiger Säure, wobei sich nur etwas Harz abscheidet, indem die Zimmtsäure in der siedenden Flüssigkeit gelöst bleibt, und sich erst beim Erkalten in weifsen, glänzenden Nadeln abscheidet. — Statt Kali kann Kalk genommen werden, dabei bildet sich eine unlösliche Kalk-Harzseife und löslicher, zimmtsaurer Kalk, der durch Säure zersetzt wird (Fremy).

Wohlfeiler als aus Perubalsam lässt sich die Zimmtsäure meistens aus flüssigem Storax darstellen; dieses Harz wird mit einer concentrirten Lösung von kaustischem Natron mehrere Tage lang gekocht, die Lösung nach dem Erkalten mit viel Wasser verdünnt, wobei sich Harz-Natronseife abscheidet, während aus der Lösung, bei Zusatz von Salzsäure, harzhaltige Zimmtsäure niederfällt, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. Es ist schwierig, dem Storax alle Zimmtsäure zu entziehen, denn man erhält bei wiederholter Behandlung mit Natronlauge immer noch weitere Mengen von Zimmtsäure (Stenhouse).

### Verwandlungen der Cinnamylsäure.

1) Durch Chlor und unterchlorigsauren Kalk. Ein Strom von Chlorgas wirkt auf Zimmtsäure zersetzend ein, es bilden sich hierbei dieselben Producte, wie beim Erhitzen mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, oder beim Behandeln mit unterchlorigsaurem Kalk.

Wird die Zimmtsäure mit einer gesättigten Lösung von Chlorkalk in einer Retorte gekocht, so findet ein Aufbrausen durch entweichende Kohlensäure statt, und es bildet sich Benzoësäure; bei weiterer Einwirkung entstehen gechlorte Benzoësäuren, Chlor-, Bichlor- und Trichlorbenzoë-

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. LXXV, S. 297; Jahresbericht von Liebig u. Kopp, 1850, S. 517.



Digitized by Google

säure (s. d. Suppl. S. 494), und es destillirt ein Oel neben Wasser und Salpetersäure über.

Das Oel wird durch Destillation mit Wasser gereinigt und dann über Kalk und Chlorcalcium, oder im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Es konnte nicht von constanter Zusammensetzung erhalten, und noch nicht rein dargestellt werden; immer enthält es wechselnde Menge Chlor und nur wenig Sauerstoff auch in verschiedener Quantität, 2 bis 6 Proc.; dieses Oel ist vielleicht ein der Benzoylreihe angehörender Kohlenwasserstoff, in welchem wechselnde Mengen Wasserstoff, je nach der Dauer der Einwirkung, durch Chlor ersetzt sind; wahrscheinlich enthält er einen sauerstoffhaltigen Körper (Bittermandelöl oder Wasser?) beigemengt.

Das Oel ist schwerer als Wasser, sein Geruch ist eigenthümlich und erinnert an den des Bittermandelöls und des Spiräaöls; es schmeckt scharf und brennend; wiederholt mit Wasser destillirt ist dasselbe vollkommen neutral; für sich destillirt, wird es, wenigstens gröfstentheils, zersetzt, zuerst geht ein wenig unzersetztes Oel über, allein das später destillirende wird immer saurer, zuletzt geht eine dunkelgelbe, viel Salzsäure enthaltende und an der Luft stark rauchende Flüssigkeit über.

An der Luft erhitzt, entzündet sich das Oel und brennt mit grüner Flamme unter Entwickelung von Salzsäuredämpfen. Schwefelsäure wirkt erst in der Wärme auf das Oel, es färbt sich zuerst roth und verkohlt zuletzt.

Concentrirte Salpetersäure zersetzt das Oel leicht; es entweicht Stickstoffoxyd unter Entwickelung eines unangenehmen stechenden Geruchs, und die Flüssigkeit gesteht beim Erkalten zu einem krystallinischen Brei von Nitrobenzoësäure.

Mit Natrium in Berührung, zersetzt sich das Oel unter Bildung eines brennbaren Gases, wahrscheinlich Wasserstoff, unter heftiger Erwärmung, die sich bis zur Explosion steigert.

Kaustische Kalilauge zersetzt das Oel, wobei sich Chlorkalium bildet; Ammoniak scheint nicht darauf einzuwirken.

Durch weitere Einwirkung von Chlor wird das Oel unter Entwickelung von Salzsäure dickflüssiger und zäher. Die Bildung des Oels aus Zimmtsäure durch Chlor ist charakteristisch für diese Säure (Stenhouse[1]).

Lässt man Chlorgas bei möglichst niedriger Temperatur und bei Gegenwart von kaustischem Natron auf zimmtsaures Natron einwirken, so bildet sich Chlorcinnamylsäure: $HO.C_{18}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}O_3$; so wie die Temperatur steigt, entsteht Chlorbenzoësäure: $HO.C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_3$, die letztere Säure ist leichter im Wasser löslich und ihre Salze krystallisiren leichter als die chlorcinnamylsauren Salze.

2) Durch Phosphorchlorid. Wird Zimmtsäure mit Phosphorchlorid in einer Retorte erwärmt, so findet eine lebhafte Einwirkung statt, und eine stark saure Flüssigkeit destillirt über; wird diese rectificirt, so destillirt zuerst Phosphoroxychlorid, und bei 250 bis 265° Cinnamylchlorür über, welches, um es rein zu erhalten, mit Wasser behandelt und über Chlorcalcium rectificirt wird (s. d. Suppl. Cinnamylchlorür).

3) Durch Brom erleidet die Zimmtsäure eine ähnliche Zer-

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm LV, S. 3 u. LVII, S. 79.

Digitized by Go

setzung wie durch Chlor, es bildet sich ein ölartiger Körper neben anderen Producte, die nicht näher untersucht sind.

4) Durch Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure löst die Zimmtsäure auf, bei raschem Zusatz von Wasser scheidet sich nur ein Theil der Säure wieder ab. Wird Zimmtsäure in einem Ueberschuss, besonders von Nordhäuser Schwefelsäure, gelöst, so scheidet sich bei Zusatz von Wasser keine Zimmtsäure mehr ab; es hat sich Cinnamylunterschwefelsäure gebildet, eine zweibasische Säure, welche entstanden ist durch Verbindung der Elemente der Zimmtsäure $HO.C_{18}H_7O_3$ mit 2 Aeq. Schwefelsäure ($2SO_3$), unter Abscheidung von 1 Aeq. Wasser, welches aus 1 Aeq. Wasserstoff der Säure und 1 Aeq. Sauerstoff der Schwefelsäure gebildet ist (s. unten Substitutionsproducte d. Cinnamylsäure).

5) Durch Salpetersäure. Das Verhalten der Zimmtsäure gegen Salpetersäure unterscheidet sie wesentlich von der Benzoësäure oder Nitrobenzoësäure durch die Bildung von Bittermandelöl, das sich durch seinen Geruch auszeichnet, oder von Nitrozimmtsäure, die in Folge ihrer geringen Löslichkeit in Alkohol leicht zu erkennen ist. Wird Zimmtsäure in kalter starker Salpetersäure, die durch Kochen von salpetriger Säure befreit wurde, mit der Vorsicht gelöst, dass die Temperatur nicht über 50° steigt, so bildet sich Nitrocinnamylsäure, oder Nitrozimmtsäure, Zimmtsäure, in welcher 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. $NO_4$ ersetzt ist (s. unten Substitutionsproducte d. Cinnamylsäure). Ob bei längerer Einwirkung oder bei Anwendung von Salpetersäure und Schwefelsäure sich eine Binitrozimmtsäure bildet, ist noch nicht untersucht.

Wird die Zimmtsäure mit Salpetersäure in einer Retorte gekocht, so bildet sich, unter Entwickelung von Stickoxyd, Bittermandelöl, welches mit dem Wasser überdestillirt, und Nitrobenzoësäure, welche in der Retorte zurückbleibt. Die Entstehung des Bittermandelöls lässt schliessen, dass die Zimmtsäure eine gepaarte Benzoylverbindung sei; nehmen wir Benzoyl $= C_{14}H_5O_2$, so enthält die Cinnamylsäure ($HO.C_{18}H_7O_3$) die Elemente vom Benzoylwasserstoff, $C_{14}H_6O_2$ und $C_4H_2O_2$, oder die Elemente der Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$ und $C_4H_2$. Ob noch weitere und welche Producte sich neben Bittermandelöl und Benzoësäure bei Zerlegung des Zimmtöls durch Salpetersäure bilden, ist nicht nicht nachgewiesen.

6) Durch Bleihyperoxyd. Wird Zimmtsäure mit braunem Bleioxyd gemengt, und das Gemenge in einer Retorte mit Wasser übergossen und destillirt, so bildet sich benzoësaures Bleioxyd, welches zurückbleibt, und Bittermandelöl destillirt mit dem Wasser über.

7) Durch Chromsäure. Zimmtsäure mit Chromsäure destillirt, bildet Benzoësäure und Bittermandelöl.

8) Braunstein und Schwefelsäure zersetzen die Zimmtsäure beim Kochen, und es bilden sich auch wieder Bittermandelöl und Benzoësäure.

9) Durch Wärme. Werden die Dämpfe von Zimmtsäure durch ein, mit Glasstücken gefülltes, schwach rothglühendes Glasrohr geleitet, so bildet sich eine braune Flüssigkeit, aus der bei der Rectification mit Wasser sich Cinnamol abscheidet, welches identisch ist mit Styrol (Hempel[1]),

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. LIX, S. 320.



Digitized by Google

10) Durch Baryt oder Kalk. Bei der Destillation eines Gemenges von Zimmtsäure mit dem dreifachen Gewicht Kalk oder Baryt soll sich Cinnamol (s. d. A. Bd. II, S. 299) bilden. Nach Mitscherlich und nach Hoffmann und Blyth bildet sich hierbei hauptsächlich Benzol.

11) Im thierischen Organismus verwandelt sich die Zimmtsäure auch wieder in eine gepaarte Benzoësäure, in Hippursäure (Marchand).

### Substitutionsproducte der Cinnamylsäure.

## Nitrocinnamylsäure.

Syn.: Nitrozimmtsäure. Zimmtsalpetersäure. Diese Nitrosäure wurde von E. Mitscherlich entdeckt, und durch Einwirkung von reiner Salpetersäure auf Zimmtsäure erhalten; ihre Zusammensetzung ist $HO.C_{18}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}O_3$. Starke Salpetersäure wird durch Kochen von aller salpetrigen Säure befreit; man lässt sie dann erkalten und trägt nach und nach, so dass die Flüssigkeit sich nicht über 50° erwärmt, gepulverte Zimmtsäure hinein, die Zimmtsäure löst sich hierbei unter Erwärmung und scheidet sich dann schnell als Zimmtsalpetersäure krystallinisch aus. Im Ganzen darf auf 8 Thle. Salpetersäure höchstens 1 Thl. Zimmtsäure genommen werden. Die ausgeschiedene Nitrocinnamylsäure bildet ein Haufwerk lockerer Krystalle, welche die vorhandene Flüssigkeit schwammartig einsaugen. Die Masse wird zur Entfernung der Salpetersäure mit Wasser abgewaschen, dann in kochendem Alkohol gelöst und daraus krystallisirt.

Die Nitrozimmtsäure bildet kleine, weisse Krystalle, einen schwachen Stich ins Gelbe zeigend; sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich kaum in siedendem, ohne jedoch, damit gekocht, zu schmelzen (Unterschied von Nitrobenzoësäure); bei 20° löst sie sich erst in 327 Thln. Alkohol (und dadurch lässt sie sich weiter unterscheiden von der Nitrobenzoësäure, welche sich in weniger als 1 Thl., so wie von der Benzoësäure, die sich in 2 Thln., und von der Zimmtsäure, die sich in 4,2 Thln. Alkohol löst); sie löst sich leichter in kochendem Alkohol. Die Nitrocinnamylsäure schmilzt bei ungefähr 270°; stärker erhitzt, siedet sie und zersetzt sich bald, jedoch ohne Detonation.

Die Zimmtsalpetersäure löst sich auch etwas in kochender Salzsäure, ohne dabei zersetzt zu werden. Mit Salpetersäure über 60° erwärmt, zerlegt sie sich leicht, es bildet sich Nitrobenzoësäure und Bittermandelöl.

Durch eine alkoholische Lösung von Schwefelammonium wird die Nitrozimmtsäure unter Abscheidung von Schwefel reducirt, es bildet sich ein gelbes Harz und ein basischer Körper, die nicht weiter untersucht sind (E. Kopp). In wässeriger Lösung reducirt das Schwefelammonium in der Wärme auch die Nitrosäure, es bildet sich dabei neben Harz ein indifferenter Körper, der von Chiozza entdeckt und untersucht ist. Er nennt ihn Carbostyril; seine empirische Zusammensetzung ist $C_{18}H_7NO_2$; in der Nitrocinnamylsäure $HO.C_{18}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}O_3$ sind die Elemente des Amids $NH_2$ an die Stelle von Untersalpetersäure getreten, und 2 Aeq. Wasser ausgetreten; Chiozza nimmt an, dass

Digitized by Google

zuerst eine Säure $HO.C_{18}\left\{\begin{matrix}H_6\\NH_2\end{matrix}\right\}O_3$ gebildet sei, eine bis jetzt noch nicht dargestellte Amidocinnamylsäure, entsprechend der analogen Amidobenzoësäure (s. d. Suppl. S. 497), welche unter Abscheidung von Wasser in Carbostyril übergegangen ist; ob nun diese Verbindung eine Amidverbindung sei, darüber giebt die Untersuchung keinen vollständigen Aufschluss.

Zur Darstellung von Carbostyril wird Nitrozimmtsäure mit hinreichender Menge Schwefelammonium bis zum Sieden erhitzt, wobei sich die erstere sogleich unter Abscheidung von Schwefel zerlegt; die Flüssigkeit wird mit Salzsäure übersättigt, das Filtrat, welches durch gelöstes Harz verunreinigt ist, in gelinder Wärme verdampft, wobei sich braune, harzhaltige Krystalle abscheiden, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser ganz weiss und seideartig werden. Dieser Körper ist ziemlich löslich in kochendem, aber fast unlöslich in kaltem Wasser; er löst sich leicht in Alkohol und Aether. In Salzsäure löst sich die Verbindung etwas leichter als in Wasser; aus der kochenden Lösung schiesst Carbostyril in seideglänzenden Krystallen an. Es löst sich in erhitzter, concentrirter Schwefelsäure, durch Ammoniak wird es aus der Lösung unverändert gefällt. Es löst sich leicht und ohne Zersetzung in concentrirter Kalilösung, aber nicht im Ammoniak. Mit Silberoxyd gekocht, bildet es eine unlösliche Verbindung, aus welcher Säuren es unverändert abscheiden.

Das Carbostyril schmilzt zu einem farblosen Oel; längere Zeit erhitzt, sublimirt es unzersetzt in Nadeln. Mit Kalihydrat erhitzt, zerlegt sich dasselbe ohne Entwickelung von Ammoniak, aber unter Bildung ölartiger Tropfen, deren Geruch sich dem des Anilins nähern; es wäre möglich, dass sich hier eine flüchtige Base gebildet hat (Chiozza[1]).

Nitrocinnamylsaure Salze. Die Nitrocinnamylsäure verbindet sich mit den Basen und zersetzt auch die kohlensauren Salze; die nitrozimmtsauren Alkalien sind neutral und im Wasser leicht löslich, die Salze der übrigen Basen sind schwer löslich oder unlöslich, und lassen sich durch Fällen der nitrozimmtsauren Alkalien darstellen; durch Zusatz stärkerer Säuren wird die Nitrozimmtsäure aus ihren Salzen abgeschieden. Beim raschen Erhitzen verpuffen die Salze, besonders das Kali- und Natronsalz.

Keines der nitrozimmtsauren Salze besitzt ausgezeichnete Eigenschaften, sie sind nicht näher untersucht.

Nitrocinnamylsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.C_{18}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}O_3$.

1 Thl. der Säure wird in 20 Thln. Alkohol gelöst, etwas Schwefelsäure zugesetzt, und mehrere Stunden erhitzt, aber nicht über 80°. Die Nitrozimmtsäure löst sich hierbei langsam auf, und beim Erkalten scheidet sich der Aether in prismatischen Krystallen ab. Derselbe schmilzt bei 136°, siedet bei 300°, und wird dabei zersetzt. Mit weingeistiger Kalilösung gekocht, bildet sich nitrozimmtsaures Kali.

Das Ammoniaksalz zersetzt sich beim Verdampfen, Ammoniak entweicht und Säure scheidet sich aus; das Barytsalz ist wie das Kalksalz schwer löslich; das Kali- oder Natronsalz krystalli-

[1]) Compt. rend. de l'acad. XXXIV, p. 598; Journ. f. prakt. Chem. LVI, S. 339.

Digitized by Google

sirt aus seinen Lösungen in warzenförmigen undeutlichen Krystallen; das Kalisalz wird aus seiner wässerigen Lösung durch Zusatz von überschüssigem Kali in prismatischen Krystallen ausgeschieden. Das Magnesiasalz ist weniger schwer löslich als die meisten Erd- und Metallsalze dieser Säure, die verdünnte Lösung eines Magnesiasalzes wird daher nicht sogleich durch nitrozimmtsaures Alkali gefällt.

Das nitrocinnamylsaure Silberoxyd, $AgO . C_{18}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}O_3$. löst sich ein wenig, und ohne Zersetzung, in kochendem Wasser, es zersetzt sich noch nicht bei 120°; sehr vorsichtig erhitzt, zerlegt es sich bei höherer Temperatur langsam ohne Detonation.

## Sulfocinnamylsäure.

Syn.: Sulfozimmtsäure. Sulfozimmtschwefelsäure. Zimmtschwefelsäure. Zimmtunterschwefelsäure. Diese zweibasische Säure wurde von Herzog entdeckt; das Hydrat derselben enthält die Elemente von 1 Aeq Cinnamylsäurehydrat und 2 Aeq. wasserfreier Schwefelsäure, welche sich unter Ausscheidung von 1 Aeq. Wasser verbunden haben; dieses Wasser ist entweder der Zimmtsäure entzogen, dann ist die Säure $2HO . C_{18}H_6O_2 + 2SO_3$, oder 1 Aeq. Wasserstoff der Zimmtsäure hat sich mit 1 Aeq. Sauerstoff der Schwefelsäure verbunden; hierbei kann Unterschwefelsäure entstanden sein: $2HO . C_{18}H_6O_3 + S_2O_5$; oder es ist sehr möglich, dass 1 Aeq. schweflige Säure an die Stelle des ausgeschiedenen Wasserstoffs getreten ist, und wir haben eine Doppelsäure von Schwefelsäure mit Zimmtsäure, welche 1 Aeq. schweflige Säure statt 1 Aeq. Wasserstoff enthält:

$$2HO . \left\{\begin{matrix}C_{18}\left\{\begin{matrix}H_6\\SO_2\end{matrix}\right\}O_3\\SO_3\end{matrix}\right.$$

Zur Darstellung der Säure wird 1 Thl. Zimmtsäure in 8—12 Thln. Nordhäuser Schwefelsäure gelöst; die Auflösung erfolgt unter Freiwerden von wenig Wärme ohne Entwickelung von schwefliger Säure. Bei Zusatz von Wasser scheidet sich keine Zimmtsäure mehr ab. Die wässerige Lösung wird mit kohlensaurem Bleioyd neutralisirt, so lange sich noch schwefelsaures Bleioxyd ausscheidet, und bis etwas Blei in Lösung ist. Die Flüssigkeit wird dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelblei abfiltrirt und endlich im Vacuum abgedampft, wobei die Säure als eine nicht krystallinische, amorphe, gelbliche Masse zurückbleibt, die dann bei 100° nichts mehr am Gewicht verliert. Aus einer alkoholischen Lösung scheidet sich die Säure beim freiwilligen Verdampfen in Prismen des 2- und 1gliederigen Systems ab, in Verbindung mit 6 Aeq. Krystallwasser, welches sie im Vacuum, und an der Luft schon bei 25° verlieren.

Die getrocknete Sulfozimmtsäure wird an der Luft feucht, ohne aber zu zerfliessen: sie löst sich leicht im Wasser und Alkohol, die Auflösung schmeckt schwach sauer. In einer Glasröhre erhitzt, verkohlt die trockene Säure leicht unter Entwickelung aromatisch riechender Dämpfe.

Salpetersäure wirkt erst über 40° zersetzend auf Zimmtschwefelsäure ein; dabei entwickelt sich Stickoxyd, und es bildet sich in der heissen Flüssigkeit ein nicht weiter untersuchter krystallinischer Kör-

Digitized by Google

per, es zeigt sich hiebei keine Spur des Geruchs von Bittermandelöl; ebensowenig enthält die Flüssigkeit freie Schwefelsäure.

Sulfocinnamylsaure Salze. Die Doppelsäure sättigt 2 Aeq. Metalloxyd und bildet damit neutrale Salze; die sauren Salze enthalten 1 Aeq. Metalloxyd.

Die meisten Salze der Sulfozimmtsäure sind im Wasser löslich, die freie Säure, wie die Salze der Alkalien werden durch basisch-essigsaures Bleioxyd, durch salpetersaures Quecksilberoxydul, und nach längerer Zeit durch Chlorbarium gefällt. — Mit Salzsäure und Alkohol wiederholt destillirt, giebt diese Säure Krystalle eines im Wasser löslichen Körpers; ob dieses der Aether ist, bedarf weiterer Untersuchung.

Sulfocinnamylsaurer Baryt.

1) Neutrales Salz: $2\,BaO.\left\{\begin{matrix}C_{18}\left\{\begin{matrix}H_6\\S\,O_2\end{matrix}\right.\\SO_3\end{matrix}\right\}O_3 + 2\,H\,O.$ Wird die Säure mit kohlensaurem Baryt gesättigt, und die wässerige Lösung verdampft, so scheidet sich das neutrale Barytsalz auf der Oberfläche als eine Kruste ab, die bald niedersinkt. Diese Salzkruste ist kaum krystallinisch, verändert sich nicht an der Luft, ist im Wasser fast unlöslich. Bei 100° verliert das Salz 2 Aeq. Wasser; stärker erhitzt, zersetzt es sich, wobei sich der Geruch nach Cinnamol (Benzol?) zeigt.

2) Saures Salz: $\begin{matrix}Ba\,O\\H\,O\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_{18}\left\{\begin{matrix}H_6\\S\,O_2\end{matrix}\right.\\SO_3\end{matrix}\right\}O_3 + 2\,H\,O.$ Wird das neutrale Barytsalz mit Wasser und etwas Salpetersäure gekocht, so löst es sich, und beim Erkalten scheidet sich das saure Salz in feinen Krystallnadeln aus. Es ist schwer löslich in Wasser und Alkohol; an der Luft verändert es sich nicht, bei 100° verliert es 2 Aeq. Wasser.

Sulfocinnamylsaures Kali: $2\,KO.\left\{\begin{matrix}C_{18}\left\{\begin{matrix}H_6\\S\,O_2\end{matrix}\right.\\SO_3\end{matrix}\right\}O_3 + H\,O.$

Das Salz bildet sich beim Neutralisiren der freien Säure mit Kali, oder beim Kochen des neutralen Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali. Beim Verdunsten der Lösung unter der Luftpumpe bleibt das Salz als eine etwas gelblich gefärbte, vollkommen amorphe Masse zurück. Es zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, ist aber nicht zerfliesslich. In Wasser löst es sich leicht, die Lösung ist neutral; in Alkohol ist es schwer löslich.

Wird die wässerige Lösung des neutralen Salzes mit etwas Salzsäure versetzt, so krystallisirt beim Verdampfen ein saures Kalisalz in feinen Nadeln.

Sulfocinnamylsaures Silberoxyd: $2\,AgO.\left\{\begin{matrix}C_{18}\left\{\begin{matrix}H_6\\SO_2\end{matrix}\right.\\SO_3\end{matrix}\right\}O_3.$

Zur Darstellung des Silbersalzes wird das neutrale Barytsalz mit schwefelsaurem Silberoxyd und Wasser erwärmt und die Lösung zuerst im Wasserbade, zuletzt unter der Luftpumpe abgedampft, wobei das Salz zu grauen, glänzenden, spröden Krusten eintrocknet. Es löst sich leicht im Wasser, in Salpetersäure und in Ammoniak; beim Verdampfen der wässerigen Lösung über freiem Feuer zersetzt es sich bald und gesteht dann plötzlich zu einer gelatinösen Masse. *Fe.*

Digitized by Google

*Cinnamylsaure Salze (s. Bd. II, S. 302). Diese Salze sind nicht genau untersucht.

Cinnamylsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.C_{18}H_7O_3$ (s. Bd. II, S. 302). Der Aether bildet sich leicht bei Einwirkung von Salzsäuregas auf eine heisse alkoholische Lösung der Zimmtsäure. Er hat ein specif. Gewicht von 1,26, und sein Siedepunkt ist 262°; durch Einwirkung von Salpetersäure verwandelt sich ein Theil in nitrocinnamylsaures Aethyloxyd (Kopp).

Cinnamylsaures Methyloxyd: $C_2H_3O.C_{18}H_7O_3$, entsteht beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung von Zimmtsäure in Holzgeist. Die Flüssigkeit hat 1,106 specif. Gewicht, siedet bei 241° (Kopp).

Cinnamylsaures Antimonoxyd-Kali scheidet sich aus einem Gemenge von zimmtsaurem Kali und weinsaurem Antimonoxydkali in feinen Nadeln ab.

Cinnamylsaures Kobaltoxydul oder Nickeloxydul sind gefärbte, im Wasser unlösliche, im Alkohol lösliche Niederschläge. Das cinnamylsaure Kupferoxyd ist ein blauer Niederschlag, der durch siedendes Wasser, unter Zurücklassung eines basischen, grünen Salzes zersetzt wird; auch bei der trockenen Destillation erleidet es Zersetzung, indem sich Zimmtsäure und Cinnamol bilden. Cinnamylsaure Magnesia krystallisirt aus der wässerigen Lösung, welche man durch Erhitzen von Zimmtsäure mit kohlensaurer Magnesia erhält. Cinnamylsaures Quecksilberoxydul ist ein weisser, das Uranoxydsalz ein gelber Niederschlag, der sich in siedendem Wasser etwas löst. Cinnamylsaures Wismuthoxyd und Zinnoxyd sind weisse Niederschläge; cinnamylsaures Zinkoxyd bildet sich unter Wasserstoffentwickelung beim Lösen des Metalls in wässeriger Zimmtsäure; das Salz krystallisirt beim Verdampfen der Lösung. *Fe.*

Cinnanilid s. Anilide d. Suppl. S. 226.

Citraconaminsäure s. Citraconimid.

Citraconanil. Das Anil des sauren citraconsauren Anilins, entsprechend dem Imid des sauren citraconsauren Ammoniaks, von Gottlieb[1]) 1851 entdeckt; seine Zusammensetzung ist $C_{22}H_9NO_4$, d. i. $C_{12}H_5N.C_{10}H_4O_4$; 1 Aeq. saures citraconsaures Anilin zerfällt bei der trockenen Destillation in Citraconanil und 4 Aeq. Wasser:

$$\underbrace{C_{12}H_7N.\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}C_{10}H_4O_6}_{\text{saures citraconsaures Anilin}} = 4HO + \underbrace{C_{12}H_5N.C_{10}H_4O_4}_{\text{Citraconanil.}}$$

Das Citraconanil bildet sich leicht beim Erwärmen von Citraconsäure mit Anilin, selbst in der wässerigen Lösung, so dass citraconsaures Anilin höchstens in kalter Lösung existiren kann. Das Anil bildet sich auch beim Kochen einer wässerigen Lösung von saurem citraconsauren Ammoniak mit Anilin, wobei dann Ammoniakgas entweicht.

Auch beim Erwärmen von Mesaconsäure mit Anilin, sowie beim Erhitzen von Citraconanilsäure auf 190° entsteht Citraconanil.

Zu seiner Darstellung wird wasserfreie Citraconsäure mit Anilin

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. LXXVII, S. 277; Pharm. Centralbl. 1851, S. 355; Jahresbericht von Liebig und Kopp. 1851, S. 396.

Digitized by Google

im Ueberschuss versetzt und dieser abdestillirt, wobei das Anil zurückbleibt; wurde kein Ueberschuss von Anilin angewandt, so braucht das Gemenge nur einige Zeit im Wasserbade erwärmt zu werden, es erstarrt bald die ganze Masse zu einem krystallinischen Brei von unreinem Citraconanil. Um es zu reinigen, wird es in kochendem Wasser gelöst und daraus krystallisirt. Die siedend gesättigte Lösung wird beim Abkühlen zuerst milchig trüb; ist ihre Temperatur auf etwa 40° gefallen, so klärt sie sich wieder, und das Anil bildet nun farblose, feine Nadeln, die nach dem Trocknen ein lockeres Gewebe weisser, seideglänzender, spröder Krystalle bilden. Aus verdünnteren Lösungen erhält man längere Krystalle. Das Citraconanil ist bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos, es löst sich in Wasser, in Alkohol oder Aether; es schmilzt für sich bei 96°; über 100° erhitzt verdampft es, und lässt sich in kleineren Mengen unverändert sublimiren; grössere Mengen des Dampfs riechen scharf und stechend; geringere Mengen zeigen einen schwachen Rosengeruch; auch die kochende, wässerige Lösung zeigt diesen Geruch, daneben auch schwach den des Anilins; beim Kochen der Lösung findet aber auch die Zersetzung einer sehr geringen Menge von Anil statt, es bildet sich wieder Citraconsäure und Anilin, und die zuerst neutrale Flüssigkeit wird daher bald schwach sauer. Eine kochende, wässerige Lösung des Anils färbt, wohl in Folge dieser Zersetzung, einen Fichtenspahn braungelb. Die Lösung des Anils wird aber durch Chlorkalk nicht verändert.

Das Citraconanil verbindet sich weder mit Säuren noch mit Basen, es löst sich aber bei gewöhnlicher Temperatur schon mit rothbrauner Farbe in concentrirter Schwefelsäure, Wasser fällt es unverändert aus dieser Lösung.

Beim Kochen von Citraconanil geht es allmälig unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Citraconanilsäure über: $\dot{H}O.C_{12}H_6N, C_{10}H_4O_5 = \dot{H}O.C_{22}H_{10}NO_5$. Bei fortgesetztem Kochen der Flüssigkeit zersetzt sich diese leicht weiter in Citraconsäure und Anilin zurück. Da nun das Anil sich nur allmälig in Anilsäure umwandelt, und ein Theil der letzteren schon in Anilin und Citraconsäure übergeht, ehe alles Anil in Anilsäure verwandelt ist, so enthält die gekochte Flüssigkeit neben noch unzersetztem Anil und gebildeter Anilsäure auch immer schon Citraconsäure und Anilin. Um Citraconanilsäure darzustellen, kocht man daher das Citraconanil mit verdünntem Ammoniak etwa eine Viertelstunde, lässt dann erkalten und versetzt die Flüssigkeit mit Essigsäure im Ueberschuss. Die Citraconanilsäure fällt dann als ein schwerer, weisser, krystallinischer Niederschlag nieder, welcher mit kaltem Wasser abgewaschen, zwischen Papier gepresst und getrocknet wird. Die Säure enthält aber immer noch unzersetztes Citraconanil beigemengt; um sie davon zu befreien, darf man sie nicht aus Wasser umkrystallisiren, da sie dadurch zersetzt wird, sondern nur aus einem Gemenge von gleichen Theilen Aether und 80procentigem Weingeist; in der Wärme hierin gelöst, krystallisirt zuerst die reine Anilsäure, später Säure gemengt mit Anil, heraus. Die Citraconanilsäure bildet kleine, schwere, glänzende Krystalle. Für sich erhitzt, wird sie bei 100° noch nicht zersetzt, bei höherer Temperatur gehen 2 Aeq. Wasser fort und es bildet sich wieder Citraconanil. Wird die Anilsäure mit wenig Wasser übergossen, so löst sich kaum etwas; beim Erhitzen mit Wasser löst sie sich auf und zersetzt sich, so dass sich beim Erkalten nichts mehr abscheidet. Diese Zersetzung ist noch nicht

Digitized by Google

weiter untersucht. Auffallend ist es, dass das Anil sich so leicht beim Kochen von Anilin mit Citraconsäure bildet, während die Citraconanilsäure sich wieder leicht weiter zersetzt.

Eine mit Ammoniak genau neutralisirte Lösung von Citraconanilsäure giebt auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag, der sich besonders leicht beim Kochen schwärzt; aus der dabei entstehenden rothen Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle von citraconsaurem Silberoxyd ab; die Reduction von Silber und die Färbung der Lösung sind Reactionen, die wohl nur durch das freigewordene Anilin und vielleicht durch die Salpetersäure bedingt sind. Auch beim Kochen der Citraconanilsäure mit kohlensaurem Baryt bildet sich citraconsaurer Baryt, welches Salz aus der Lösung durch Verdampfung über Schwefelsäure leicht erhalten wird.

Citraconanil wird durch Salpetersäure, am leichtesten mittelst eines Gemenges von Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzt. Erfolgt die Einwirkung des Säuregemenges auf das Citraconanil unter äusserer Abkühlung, so dass die Temperatur nie zu hoch steigt, so ist die Zersetzung eine sehr einfache, es bildet sich ein Binitranil der Citraconsäure, während diese keine Veränderung erleidet. Das Citraconbinitranil, von Gottlieb 1852 entdeckt, ist $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2\,NO_4\end{matrix}\right\}N.C_{10}H_4O_4$.

Zu seiner Darstellung wird 1 Gramm Citraconanil sehr allmälig zu etwa 100 Grammen eines kaltgehaltenen Gemenges von Salpetersäure und Schwefelsäure gesetzt, und dann mit dem Zusetzen eingehalten, bis das Gemenge vollständig erkaltet ist. Jeder Tropfen Citraconanil bringt in dem Säuregemenge im Momente des Hineinkommens eine dunkle Färbung hervor, die bei langsamem Zusetzen nach dem Umrühren verschwindet; wird dagegen zu schnell gemischt, oder wird das Citraconanil zuerst in Schwefelsäure gelöst und dann mit Salpetersäure gemengt, so färbt sich die Lösung leicht dunkel durch Bildung eines rothbraunen, harzartigen Stoffes, der später dem Citraconbinitranil hartnäckig anhängt; erwärmt sich die Mischung zu sehr, so kann auch selbst das Citraconanil vollständig zersetzt werden unter lebhafter Gasentwickelung und unter Bildung brauner harzartiger Stoffe.

Die Lösung des Citraconanils in dem Säuregemenge wird sogleich nach dem Erkalten in einem dünnen Strahl und unter fortwährendem Umrühren in kaltes Wasser gegossen, wobei auch wieder alle Erwärmung vermieden werden muss. Es schlägt sich hier das Citraconbinitranil als eine weiche, blassgelbe, harzartige Masse nieder, die bald erstarrt. Die Masse wird dann aus kochendem Weingeist krystallisirt, wobei färbende harzige Stoffe in der Mutterlauge bleiben; die noch gefärbten Krystalle werden durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle gereinigt.

Das Citraconbinitranil bildet feine, weisse Nadeln, die sich schwer im Wasser lösen, im Weingeist dagegen, besonders in der Wärme, leicht löslich sind; für sich erwärmt schmelzen sie zuerst und zersetzen sich dann unter schwacher Explosion. Durch Säuren scheint das Nitranil nicht verändert zu werden, kohlensaure Alkalien dagegen zerlegen es. Es bildet sich hier zuerst wahrscheinlich Citraconbinitranilsäure, welche bei fortgesetztem Kochen sich in Binitranil und Citraconsäure umsetzt. Wird in eine verdünnte siedende Lösung von kohlensaurem Natron Citraconbinitranil eingetragen, so färbt sich die Lösung unter Entwei-

Digitized by Google

chen von Kohlensäure gelb, und es bildet sich ein gelbes, krystallinisches Pulver, von dem sich beim Erkalten noch mehr ausscheidet; dieses ist Binitranil. Die kalte Mutterlauge enthält Citraconsäure und eine Säure, welche wahrscheinlich Citraconbinitranilsäure ist, und welche letztere aus dieser Lösung durch Salzsäure als gelber, krystallinischer Niederschlag gefällt wird, der beim Umkrystallisiren farblose Nadeln bildet; aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung derselben schlägt salpetersaures Silberoxyd ein Silbersalz in blassgelben, krystallinischen Schüppchen nieder.

Das Binitranilin, welches sich beim Kochen als krystallinisches Pulver ausscheidet, ist $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\2\,NO_4\end{matrix}\right\}N$; es ist ein indifferenter Körper, ohne alle basischen Eigenschaften, dessen Aequivalent daher nicht mehr direct bestimmt werden kann.

Durch Umkrystallisiren des rohen Binitranilins aus Weingeist, oder aus Weingeist und Aether wird es in Krystallen von grünlichgelber Farbe und von eigenthümlichem Glanz erhalten. Es ist geruchlos und wenig in kaltem, aber leicht in heissem Wasser löslich; ähnlich verhält es sich gegen Weingeist und Aether; bei 185° schmilzt es, und fängt zugleich an in gelben Dämpfen zu sublimiren; in einer Glasröhre rasch erhitzt, verpufft dasselbe.

Durch längeres Kochen mit überschüssigem Schwefelammonium wird das Binitranil in eine Base verwandelt, welche Gottlieb Azophenylamin nennt [1]). *Fe.*

## Citraconanilsäure s. Citraconanil.

**Citraconbinitranil**, von Gottlieb entdeckt, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Citraconanil. *Fe.*

**Citraconimid.** Das Imid der Citraconsäure, von Gottlieb [2]) entdeckt. Das Citraconimid ist: $NH, C_{10}H_4O_4$. Es bildet sich beim Erhitzen von saurem citraconsauren Ammoniak, welches dabei in Citraconimid sich verwandelt, unter Abscheidung von 4 Aeq. Wasser:

$$\underbrace{NH_4O \,.\, HO \,.\, C_{10}H_4O_6}_{\text{Saures citraconsaures Ammoniak.}} = 4HO + \underbrace{NH, C_{10}H_4O_4}_{\text{Citraconimid.}}$$

Bei der Destillation von reinem saurem Ammoniaksalz ist das Imid aus dem sauren Rückstand schwieriger rein darzustellen; es ist besser, eine Auflösung der Citraconsäure in einem Ueberschuss von Ammoniak aufzulösen, diese Lösung abzudampfen und das zurückbleibende Gemenge von neutralem und saurem citraconsauren Ammoniak in einer Retorte zu destilliren. Es geht hier zuerst wässeriges Ammoniak über, bei etwa 180° bläht sich die gelblich gewordene Flüssigkeit auf, die jetzt kein Wasser mehr abgiebt und zu einer blasigen, bernsteingelben Masse von muscheligem Bruch, dem Citraconimid, erstarrt; beim stärkeren Erhitzen schmilzt sie, aber zersetzt sich dann auch unter Schwärzung. Das Citraconimid ist geruchlos, zähe und schwer pulverisirbar, und giebt ein weisses Pulver, welches sehr hygroskopisch ist,

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. LXXXV, S. 21.

[2]) Annal. der Chem. u. Pharm. LXXVII, S. 274 Pharm. Centralbl. 1851. S. 354. Jahresbericht von Liebig und Kopp. 1851, S. 395.

Digitized by Google

das aufgenommene Wasser aber erst bei 180° wieder vollständig verliert. Bei dieser Temperatur backt es dann zusammen, ohne aber zu schmelzen. Das Citraconimid ist in kaltem Wasser unlöslich, damit gekocht, löst es sich zum Theil, während der nicht gelöste Ueberschuss des Imids zu einer zähen Flüssigkeit schmilzt; der gelöste Theil scheidet sich beim Erkalten in kleinen Tröpfchen ab, die später erst erstarren. In Weingeist löst es sich unter ähnlichen Erscheinungen wie im Wasser. Beim Kochen mit Ammoniak löst sich das Citraconimid auf, ohne sich beim Erkalten abzuscheiden; es bildet sich hier, wahrscheinlich unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser, Citraconaminsäure ($HO.NH_2, C_{10}H_4O_5$?), die sich mit dem Ammoniak verbindet. Diese Säure selbst, oder ihre Salze rein abzuscheiden, ist noch nicht gelungen, da, wie es scheint, weder die Säure noch die Salze krystallisiren, und ihnen noch unzersetztes Citraconimid beimengt bleibt.

Der citraconaminsaure Baryt ist ein gelbes, in Wasser lösliches Salz, er wird durch Alkohol in gelblichen Flocken gefällt, das feuchte Salz schmilzt bei gelinder Wärme, das trockene Salz noch nicht bei 100°.

Das citraconaminsaure Blei- und Silberoxyd sind gelb; im feuchten Zustande haben sie Pflasterconsistenz und schmelzen leicht beim Erwärmen, trocken sind sie unschmelzbar. *Fe.*

Citraconjodanil. Das Anil des citraconsauren Jodanilins wurde 1851 von Gottlieb[1]) entdeckt; seine Zusammensetzung ist: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\I\end{matrix}\right\}N, C_{10}H_4O_4$. Es entsteht beim Erwärmen von Citraconsäure und Jodanilin, indem sich gleichzeitig 4 Aeq. Wasser abscheiden:

$$\underbrace{C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\I\end{matrix}\right\}N}_{\text{Jodanilin}} + 2\,HO + \underbrace{C_{10}H_4O_6}_{\text{Citraconsäure}} = 4\,HO + \underbrace{C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\I\end{matrix}\right\}N, C_{10}H_4O_4}_{\text{Citraconjodanil.}}$$

Jodanilin wird mit Wasser und überschüssiger Citraconsäure gekocht; dabei scheidet sich unreines Citraconjodanil als schwerlöslich ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser wird dasselbe gereinigt.

Das Citraconjodanil ist dem Citraconanil ähnlich; es löst sich in Wasser und krystallisirt aus der wässerigen Lösung in feinen, schwach gelblichen Nadeln; in Weingeist ist es leichter löslich. Beim Erhitzen schmilzt es, ein kleiner Theil scheint dabei unverändert zu sublimiren, ein anderer Theil zersetzt sich unter Entwickelung von Joddämpfen. *Fe.*

*Citraconsäure, Citribicsäure, Paraitakonsäure (s. Bd. II, S. 310). Die Säure entsteht, wie aus Itaconsäure, auch bei der trockenen Destillation von Milchsäure (Engelhardt). Von der isomeren Itaconsäure unterscheidet sie sich dadurch, dass sie zweibasisch ist; das Hydrat hat die Zusammensetzung $2\,HO . C_{10}H_4O_6$; das Verhalten der Säure gegen Anilin, die Bildung saurer Silbersalze, Bleioxyd- und Barytsalze lässt nicht daran zweifeln (Gottlieb).

---

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. LXXVII, S. 289; Pharm. Centralblatt 1851. S. 359; Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1851, S. 398.

Digitized by Google

Von den Verwandlungen der Citraconsäure sind erst in letzter Zeit einige untersucht worden.

1) Durch Brom. Hier bilden sich verschiedene Producte, je nachdem man neutrales oder alkalisches citraconsaures Salz anwendet (Cahours).

a) Wird Brom tropfenweise zu einer neutralen Lösung von 1 Thl. citraconsaurem Kali in $1^1/_2$ Thln. Wasser gesetzt, so erwärmt sich die Flüssigkeit, es entwickelt sich Kohlensäure, die Lösung wird trübe und ein ölartiger Körper scheidet sich nach und nach ab. Dieser wird mit Wasser gewaschen und sodann in verdünnter Kalilauge gelöst; dabei löst er sich gröfstentheils auf und es bleibt nur eine geringe Menge einer bernsteingelben Flüssigkeit zurück, deren Zusammensetzung nahezu die Formel giebt: $C_6H_3Br_3O_2$ (der Formel nach gebromtes Aceton: $C_6H_6O_2$); sie ist ziemlich flüssig, riecht aromatisch, hat ein ziemlich hohes specif. Gewicht, ist nicht in Wasser und in alkalischer Flüssigkeit, leicht aber in Alkohol und Aether löslich. Bei höherer Temperatur zersetzt sie sich; es bildet sich unter Anderem Bromwasserstoff, und ein kohliger Rückstand bleibt. Mit Basen oder mit Säuren lässt sie sich nicht verbinden.

Wird die von dem ursprünglichen ölartigen Körper erhaltene alkalische Lösung mit Säure versetzt, so scheidet sich bald ein ölartiger, bald ein butterartiger, später fest werdender Körper aus; beide haben ganz gleiche Zusammensetzung, und unterscheiden sich nur durch den Aggregatzustand, so wie durch die gröfsere Löslichkeit des festen Körpers.

Der aus der alkalischen Lösung abgeschiedene Körper ist eine Säure, die Bromotriconsäure, $HO \cdot C_8 \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Br_2 \end{matrix} \right\} O_3$; der Zusammensetzung nach eine Bibrombuttersäure, oder vielleicht eine mit ihr isomere Säure.

Scheidet sich bei der Zersetzung des bromotriconsauren Kalis die Säure als eine Flüssigkeit ab, so wird sie mit Wasser gewaschen, so lange das Waschwasser mit salpetersaurem Silberoxyd einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag giebt, und das Oel dann über Schwefelsäure getrocknet.

Dasselbe ist bernsteingelb, es bleibt oft flüssig, zuweilen erstarrt es jedoch auch krystallinisch, ohne nachweisbare Ursache. Es hat einen eigenthümlichen, in der Kälte schwachen, beim Erwärmen heftigen Geruch, ist schwerer als Wasser, löst sich wenig darin, aber in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Es zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Bromwasserstoff und Zurücklassung eines kohligen Rückstandes.

Mäfsig concentrirte Salpetersäure greift die Bromotriconsäure nicht an; beim Kochen damit entwickeln sich rothe Dämpfe, ein Theil des Oels verdampft unzersetzt.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Bromotriconsäure in gelinder Wärme; bei Zusatz von Wasser fällt ein Theil des Oels, der gröfsere Theil desselben bleibt in der Lösung. Von concentrirter Kalilösung wird es unter starker Erhitzung gelöst und dabei zersetzt, so dass selbst aus der concentrirten Lösung bei Zusatz von Säure sich nichts mehr abscheidet.

Die Bromotriconsäure verbindet sich mit Basen, auch mit Aethyloxyd.

Bromotriconsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O \cdot C_8 \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Br_2 \end{matrix} \right\} O_3$. Salz-

Digitized by Google

säuregas wird bei 70 — 80° durch eine Lösung der Säure in starkem Alkohol geleitet, so lange das Gas absorbirt wird, das Product mit Wasser versetzt, und das sich abscheidende Oel zuerst mit Wasser unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron, dann mit reinem Wasser gewaschen, zuletzt über Schwefelsäure getrocknet.

Der Aether ist farblos, schwerer als Wasser, sein Geruch ist schwach, beim Erwärmen wird er stark und zu Thränen reizend, sein Geschmack ist scharf, dem des Rettigs ähnlich. Der Aether löst sich ein wenig in Wasser, leicht in Alkohol; bei der Destillation zerlegt er sich zum Theil und es bleibt ein kohliger Rückstand.

Bromotriconsaures Ammoniak: $NH_4O.C_8\left\{\begin{matrix}H_5\\Br_2\end{matrix}\right\}O_3 + HO.C_8\left\{\begin{matrix}H_5\\Br_2\end{matrix}\right\}O_3 + HO$. Die Lösung der Säure in Ammoniak giebt beim Verdampfen ein saures Salz, welches in gelblichweifsen, sich fettig anfühlenden Schuppen krystallisirt; es ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich.

Bromotriconsaures Silberoxyd: $AgO.C_8\left\{\begin{matrix}H_5\\Br_2\end{matrix}\right\}O_3$. Dieses Salz wird erhalten durch Fällung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd. Der weifse käsige Niederschlag löst sich in kaltem Wasser etwas auf; beim Stehen unter Wasser wird er pechartig; im Vacuum schnell getrocknet und zerrieben, bildet er ein weifses Pulver.

Die feste Bromotriconsäure, von derselben Zusammensetzung wie die flüssige, $HO.C_8H_5Br_2O_3$, scheidet sich zuweilen sogleich ab, wenn aus der alkalischen Lösung des rohen Oels die Säure mit Salpetersäure abgeschieden ist; sie entsteht zuweilen beim längeren Aufbewahren der flüssigen Säure. Die aus der alkalischen Lösung gefällte Säure wird mit sehr wenig Wasser abgewaschen, der Rückstand getrocknet und in Aether gelöst, aus welcher Lösung die Bromotriconsäure beim freiwilligen Verdampfen in langen, weifsen, seidenartigen Nadeln krystallisirt. Die Säure löst sich leicht in Wasser, besonders in der Wärme, auch Alkohol und Aether lösen sie leicht; sie schmilzt bei niederer Temperatur; bei vorsichtiger Destillation wird sie fast ganz verflüchtigt, es bleibt nur ein wenig eines kohligen Rückstandes. Mit concentrirter Kalilösung erhitzt, zersetzt sie sich wie die flüssige Säure. Die feste Bromotriconsäure bildet auch mit den Alkalien leicht lösliche, krystallisirbare, mit Blei- und Silberoxyd schwer lösliche Salze. Diese sind bis jetzt nicht weiter untersucht.

Da die Bromotriconsäure als eine gebromte Buttersäure betrachtet werden kann, so lag der Gedanke nahe, die Einwirkung des Broms auf Buttersäure zu versuchen, allein bis jetzt ohne die erwarteten Resultate.

Wird die Einwirkung des Broms auf das neutrale citraconsaure Kali unterbrochen, sobald sich einige Tropfen der ölartigen Flüssigkeit abscheiden, wird die Flüssigkeit dann abgedampft und der in Alkohol lösliche Theil des Kalisalzes mit Wasser und Schwefelsäure destillirt, so bemerkt man wohl den Geruch nach flüchtigen, fetten Säuren, er ist aber doch verschieden von dem der Buttersäure.

Oder wird die Bromotriconsäure, um das Brom gegen Wasserstoff auszutauschen, mit Kaliumamalgam behandelt, so bildet sich Bromkalium und ein in Alkohol lösliches Kalisalz, dessen Säure krystallisirbar ist und den Geruch der flüchtigen fetten Säuren, aber nicht den der Buttersäure besitzt.

Digitized by Google

b) Wird citraconsaures Kali mit überschüssigem Kali versetzt und dann Brom hinzugebracht, so entsteht eine ähnliche Reaction wie bei der neutralen Lösung, es entwickelt sich Kohlensäure und es scheidet sich ein Oel ab, welches sich gröfstentheils in verdünnter Kalilauge löst, während ein anderes Oel wie bei der neutralen Lösung zurückbleibt. Aus der alkalischen Lösung fällen Säuren die Bromitonsäure, $HO . C_6H_3Br_2O_3$, in weifsen Flocken; diese werden mit sehr wenig Wasser abgewaschen, im Vacuum getrocknet und aus Aether krystallisirt. Die Bromitonsäure unterscheidet sich von der Bromotriconsäure dadurch, dass sie $C_2H_2$ weniger enthält; sie verhält sich ihrer Zusammensetzung nach zur Propionsäure wie die Bromotriconsäure zur Buttersäure. Die Bromitonsäure krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, löst sich ziemlich leicht in Wasser, und in jedem Verhältniss in Alkohol oder Aether. Sie verflüchtigt sich bei höherer Temperatur unverändert; zeigt gegen Salpetersäure und Schwefelsäure und gegen starke alkalische Lösung ein gleiches Verhalten wie die Bromotriconsäure. Salze der Bromitonsäure sind noch nicht dargestellt (Cahours[1]).

2. Durch Salpetersäure entstehen bei Einwirkung auf Citraconsäure sehr verschiedene Producte, je nach der Concentration der Salpetersäure.

a) Wird die Citraconsäure mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, so findet eine sehr heftige Einwirkung und stürmische Gasentwickelung statt; es bildet sich neben anderen Producten ein Oel, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt; mit Wasser gekocht, zeigt sich der Geruch nach Münze und die Flüssigkeit nimmt einen süfslichen Geschmack an. Die mit Wasser ausgekochte Masse ist ein Gemenge von zwei Nitroverbindungen, die verschieden löslich in Alkohol sind und dadurch getrennt werden können.

Die leichter lösliche Eulyt-Substanz (nach Baup) krystallisirt in weissen, gestreiften, seideartig glänzenden Prismen; sie ist schwer löslich in Wasser, bei + 10° löst sie sich in 170 Thln. 88grädigem Alkohol, bei Siedhitze ist sie viel leichter löslich. Diese Substanz schmilzt schon auf siedendem Wasser; die Masse bleibt zuweilen nach dem Erkalten flüssig, erstarrt dann aber sogleich beim Berühren. Für sich vorsichtig geschmolzen, erstarrt der Körper nach dem Erkalten blättrig-krystallinisch; bei höherer Temperatur verflüchtigt er sich unter Verbreitung eines amyrinähnlichen Geruchs. Angezündet brennt er mit Flamme, in einer Röhre erhitzt, entwickeln sich rothe Dämpfe; in concentrirter Schwefelsäure löst er sich in der Wärme auf, beim Erkalten krystallisirt er gröfstentheils heraus.

Die schwerer lösliche Substanz (Dyslit-Substanz nach Baup) krystallisirt in feinen Nadeln. Sie ist so gut wie unlöslich in Wasser, bei 10° löst sie sich in 1500 Thln. 97procentigem oder 2200 Thln. 88procentigem Alkohol, leichter in siedendem Alkohol und in Aether. Sie schmilzt nicht im Wasser; für sich geschmolzen, erstarrt sie nach dem Erkalten zu glänzenden Prismen; sie verflüchtigt sich vollständig

---

[1]) Dieselben Producte, wie aus citraconsaurem Kali, entstehen aus itaconsaurem Kali bei der Einwirkung von Brom. — Annales de Phys. et de Chim. [3.] T. XIX, p. 495; Annal. der Chem. u. Pharm. LXIV, S. 353; Journ. für prakt. Chem. XLI, S. 68; Jahresbericht von Liebig und Kopp, 848, S. 502.

Digitized by Google

und sublimirt in kleinen, glänzenden Krystallen, wobei sich ein eigenthümlicher Geruch nach Münze und Cumin verbreitet (Baup [1]).

b) Bei der Einwirkung einer verdünnten Salpetersäure auf Citraconsäure ist die Reaction auch bei der Siedhitze nicht stürmisch; es bildet sich hierbei eine neue Säure, die Mesaconsäure (von Gottlieb) oder Citracartsäure (von Baup), daneben Oxalsäure und eine gelbe, der Mesaconsäure hartnäckig anhängende Nitroverbindung, vielleicht ein Substitutionsproduct der Citraconsäure (Gottlieb) s. Mesaconsäure Bd. V, S. 197.

3) Durch Ammoniak. Die Citraconsäure mit Ammoniak erhitzt, zerlegt sich leicht, unter Bildung von Citraconimid (s. d. Art.) und Wasser.

4) Durch Anilin. Mit Anilin findet eine analoge Zersetzung wie mit Ammoniak statt, es scheidet sich Wasser ab und es entsteht Citraconanil (s. d. Art.).

5) Durch Jodanilin. Citraconsäure wird durch Einwirkung von Jodanilin ähnlich zerlegt, wie durch Anilin, es entsteht Wasser und Citraconjodanil (s. d. Art.). *Fe.*

*Citraconsaure Salze. Citribicsaure Salze (s. Bd. II, S. 311). Die Citraconsäure ist, nach Gottlieb, zweibasisch, sie bildet daher zwei Reihen von Salzen, Salze mit 2 Aeq. Metalloxyd oder neutrale Salze, $2\,MO\,.\,C_{10}H_4O_6$, und Salze mit 1 Aeq. Metalloxyd und 1 Aeq. Wasser oder saure: $\left.\begin{matrix}MO\\HO\end{matrix}\right\}C_{10}H_4O_6$.

Die Zusammensetzung und Zersetzung mehrerer hierher gehörender Salze sind von Gottlieb untersucht.

Das saure citraconsaure Ammoniak (Darstellung und Eigenschaften s. Bd. II, S. 311) zerfällt bei der trockenen Destillation in Wasser und Citraconimid (s. d. Art.).

Das citraconsaure Anilin, welches für sich noch nicht bekannt ist, verwandelt sich leicht, unter Verlust von Wasser, in das entsprechende Imid, das Citraconanil (s. d. Art.), welches durch Aufnahme von Wasser in Citraconanilsäure (s. d. Art.) und dann in Citraconsäure und Anilin übergeht.

Das citraconsaure Jodanilin bildet beim Erhitzen auch ein Anil, das Citraconjodanil (s. d. Art.).

Das citraconsaure Aethylanilin scheint sich dagegen weder beim Kochen in wässeriger Lösung, noch beim Erhitzen bis zum Schmelzen zu verändern; der Rückstand hat noch alle Eigenschaften eines citraconsauren Salzes.

Citraconsaurer Baryt: $2\,BaO\,.\,C_{10}H_4O_6 + 5\,HO$. Das neutrale, krystallisirte Salz enthält 5 Aeq. Krystallwasser, welche bei 100° vollständig fortgehen (Engelhard).

Citraconsaures Bleioxyd, saures: $PbO,\,HO\,.\,C_{10}H_4O_6$. Das neutrale Salz wird unter schwachem Erwärmen in verdünnter wässeriger Citraconsäure gelöst; beim langsamen Verdampfen scheidet sich das saure Salz in silberglänzenden Krystallen aus.

---

[1]) Baup, Annal. de Chim. et de Phys. [3.] T. XXX, p. 192; Annal. der Chem. u. Pharm. LXXXI, S. 96; Pharm. Centralblatt 1852, S. 49; Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1851, S. 404. —

Digitized by Google

Citraconsaures Silberoxyd, saures: $AgO, HO . C_{10} H_4 O_8$. Wird eine neutrale Lösung von citraconsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, so schlägt sich neutrales Silbersalz nied r; wird die Mutterlauge langsam abgedampft, so geht Ammoniak fort, und es scheidet sich ein saures Silbersalz krystallinisch ab.

Auch wenn das neutrale Silbersalz in verdünnter wässeriger Citraconsäure in der Wärme gelöst wird, so scheiden sich beim langsamen Verdampfen büschelförmige Krystallgruppen von saurem Silbersalz ab. Das Salz löst sich viel leichter in Wasser, als das neutrale Salz und enthält kein Krystallwasser. *Fe.*

*Citren oder Citronyl. Das durch Destillation mit Kalk aus dem festen salzsauren Campher des Citronenöls erhaltene Oel (s. Bd. II, S. 313.) *Fe.*

Citrilen oder Citryl. Das Oel, welches durch Destillation des flüssigen salzsauren Camphers des Citronenöls mit Kalk erhalten wird (s. Bd. II, S. 313). *Fe.*

Citrobianil. Das Anil des zweibasisch citronensauren Anilins wurde von Pebal[1]) 1852 entdeckt. Seine Zusammensetzung ist $C_{36} H_{16} N_2 O_8$, das ist $= 2 (C_{12} H_5 N) + C_{12} H_6 O_8$; demnach kann es aus $\left.\begin{matrix} 2(C_{12}H_7N,HO) \\ HO \end{matrix}\right\} C_{12} H_5 O_{11}$ durch Austritt von 6 Aeq. Wasser entstanden gedacht werden. Dieses Anil wird erhalten beim Ausziehen des auf 150° erhitzten Gemenges von 2 Aeq. Anilin und 1 Aeq. Citronensäure mit erhitztem Weingeist, nachdem dasselbe zuvor mit Wasser ausgekocht ist; neben dem Anilid (s. Citronanilid) krystallisirt der Citrobianil in leicht zu unterscheidenden, sechsseitigen Prismen. Wahrscheinlich lässt sich diese Verbindung in gröfserer Menge erhalten, wenn 1 Aeq trockener Citronensäure mit 2 Aeq. Anilin zusammengebracht und damit auf 150° erhitzt wird. Das Citrobianil krystallisirt aus der Lösung in Weingeist in farblosen, durchsichtigen, sechsseitigen Blättchen oder Tafeln. Es löst sich kaum in Wasser, dagegen leicht in kochendem Weingeist. Ueber Schwefelsäure gebracht, behalten die Krystalle ihre Durchsichtigkeit und verlieren nichts am Gewicht.

Neben dem gewöhnlichen Citrobianil bilden sich geringe Mengen schief abgestutzter, vierseitiger Nadeln, welche über Schwefelsäure verwittern und undurchsichtig werden und dabei etwa 1 Proc. an Gewicht abnehmen; getrocknet haben die Krystalle dieselbe Zusammensetzung, wie das gewöhnliche Citrobianil. Wird das Citrobianil mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit gekocht, so löst es sich nach und nach auf, indem sich ein lösliches Ammoniaksalz der Citrobianilidsäure bildet, welches bei Zusatz von Salzsäure zersetzt wird, indem sich die Citrobianilidsäure als ein käsiger Niederschlag abscheidet, welcher ausgewaschen und aus Alkohol krystallisirt wird. Die Krystalle sind $C_{36} H_{18} N_2 O_{10}$, oder $HO . 2 (C_{12} H_6 N), C_{12} H_5 O_9$, das ist zweibasisches citronensaures Anilin, $2 (C_{12} H_7 N) + 3 HO + C_{12} H_5 O_{11}$, welches 4 Aeq. Wasser abgegeben hat. Diese Säure krystallisirt in seideglänzenden, weichen Nadeln, welche sich schwer in Wasser, leicht in Weingeist lösen; die Lösung reagirt sauer. Die Säure schmilzt bei

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXXII, S. 87.



Digitized by Google

+ 150°, verliert dabei 2 Aeq. Wasser und geht wieder in Citrobianil über.

Die Citrobianilidsäure ist eine einbasische Säure; sie verbindet sich mit Basen unter Abscheidung von 1 Aeq. Hydratwasser.

Citrobianilidsaures Anilin: $C_{12}H_7N, HO + 2(C_{12}H_6N).C_{12}H_5O_9$. Dieses Salz krystallisirt beim Verdunsten einer Lösung von Anilin und Citrobianilidsäure in Weingeist. Es bildet farblose, durchsichtige Blättchen, welche über Schwefelsäure kaum an Gewicht abnehmen.

Citrobianilidsaurer Baryt: $BaO.2(C_{12}H_6N), C_{12}H_5O_9$. Das citrobianilidsaure Ammoniak wird durch Chlorbarium gefällt, der Niederschlag ist weifs und amorph. Er lässt sich bei 100° trocknen, zieht an der Luft aber wieder Feuchtigkeit an.

Citrobianilidsaures Silberoxyd: $AgO.2(C_{12}H_6N), C_{12}H_5O_9$. Die neutrale Lösung der Säure in verdünntem Ammoniak wird durch salpetersaures Silberoxyd gefällt als ein weifser, amorpher Niederschlag. *Fe.*

## Citrobianilsäure. Citrobianilidsäure s. Citrobianil.

## Citrocerinsäure

nennt Mylius, wegen ihrer Aehnlichkeit mit Wachs eine nicht näher untersuchte Säure, welche sich im Absatz von Citronöl und Bergamottöl finden soll. *Fe.*

## Citrolsäure

nennt Mylius eine Säure, die sich neben Citrocerinsäure im Absatz von Bergamott- und Citronöl finden soll.

## Citromonanilsäure s. bei Citrons. Anilin.

## Citronamid s. bei Citrons. Aethyloxyd.

## Citronanilid.

Das Amid des dreibasisch citronensauren Anilids wurde von Pebal[1]) 1852 entdeckt: $3(C_{12}H_6N), C_{12}H_5O_8 = C_{48}H_{23}N_3O_8$, d. i. dreibasisch citronensaures Anilin — 6 Aeq. Wasser: $3(C_{12}H_7N) + 3HO.C_{12}H_5O_{11} - 6HO = C_{48}H_{23}N_3O_8$. Diese
Anilin Citronensäurehydrat
Verbindung bildet sich beim Erwärmen von Anilin mit trockener Citronsäure auf 150°. Wenn kein Wasserdampf mehr entweicht, wird die braunrothe, glasartige Masse zuerst mit Wasser und der unlösliche Rückstand dann mit starkem Alkohol ausgekocht: das Citronanilid krystallisirt in farblosen, dünnen, häufig concentrisch gruppirten perlmutterglänzenden Nadeln, flache rechtwinklig abgestutzte Prismen bildend, welche mit Längsstreifen versehen sind. Sie sind fast unlöslich in Wasser, lösen sich selbst schwer in kochendem Weingeist. Im Vacuum über Schwefelsäure verwittern die Krystalle nicht und verlieren nichts am Gewicht. Sie verhalten sich durchaus neutral. Durch Kochen mit Kalilauge von 1,27 specif. Gewicht, oder mit starker Ammoniakflüssigkeit werden sie nicht verändert, während das Citrobianil, was dem Anilid beigemischt seyn kann, zersetzt wird. *Fe.*

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXXII, S. 86.

Digitized by Google

*Citronsäure. Citronensäure (s. Bd. II, S. 314). Diese Pflanzensäure scheint in geringer Menge nicht selten in den Pflanzen aufzutreten; sie ist in letzter Zeit nachgewiesen in den Kaffeebohnen, im Krapp (den Wurzeln von *Rubia tinctorum*) und vielleicht in der *Calluna vulgaris* (Rochleder); in dem Kraut und Wurzeln von *Richardsonia scabra* (Rochleder und Willigk); in dem Kraut des Waldmeisters, *Asperula odorata* (Schwarz); in den Runkelrüben (Michaelis); im Taback (Goupil)[1]).

Die Citronsäure ist zuweilen mit Weinsäure verfälscht vorgekommen; in Lösung ist eine solche Verfälschung durch das Verhalten derselben gegen polarisirtes Licht zu erkennen, da die Citronsäure sich hier indifferent verhält, während die Weinsäure das Licht polarisirt; beim Reiben der festen Citronsäure im Dunkeln zeigt sich auch kein elektrisches Leuchten, wie bei der Weinsäure; dann zeigt auch die letztere beim Verbrennen den eigenthümlichen Geruch nach verbranntem Zucker (Bouchardat[2]).

Die aus einer siedend gesättigten Lösung bei 100° krystallisirende Citronsäure ist $3\,HO.C_{12}H_5O_{11} + HO$; im Vacuum oder bei 100° getrocknet, verliert sie, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verändern, 1 Aeq. Wasser, nach den Erfahrungen von Marchand und Pebal, was den früheren Versuchen von Berzelius widerspricht; es wäre daher das vierte Aeq. Wasser wohl mehr als nur anhängend zu betrachten.

Nachdem unzweifelhaft erwiesen ist, dass die Citronsäure in ihren wasserfreien Salzen die Zusammensetzung $C_{12}H_5O_{11}$ hat, nimmt Berzelius an, dass die Säure alsdann ein Gemenge ist von 2 Aeq. Citronsäure ($2\,C_4H_2O_4$) und 1 Aeq. Aconitsäure ($C_4HO_3$); er glaubt die letztere erhalten zu haben, indem er getrocknetes citronsaures Silberoxyd mit absolutem Alkohol und trockenem Salzsäuregas behandelt, um die Aufnahme von Wasser zu verhindern. Dass durch solche Reaction eine theilweise Zersetzung stattgefunden haben kann, ist gewiss nicht unwahrscheinlich.

Dumas nimmt an, dass die Citronsäure eine gepaarte Säure sei, aus Oxalsäure $C_2O_3$, Essigsäure $C_4H_3O_3$, und Oxal-Essigsäure $C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_3$ bestehend; letztere Säure ist aber selbst eine nur hypothetische Essigsäure, in welcher 1 Aeq. Wasserstoff als durch das Radical der Oxalsäure, $C_2O_2$, ersetzt angenommen ist; jede dieser Säuren sättigt in der Verbindung noch 1 Aeq. Base; daher die Citronsäure dreibasisch. Eigentliche Beweise für diese Annahme sind keine gegeben.

Pebal[3]) hält die Citronsäure für eine dreibasische Säure, welche gepaart ist aus drei einbasischen Säuren: $C_4HO_3$ und $2\,C_4H_2O_4$; diese Annahme ist jedoch nicht in dem Sinne von Berzelius zu nehmen, dass $C_4H_2O_4$ Citronensäure und $C_4HO_3$ Aconitsäure ist, und dass erst die getrocknete Säure Aconitsäure enthält, sondern die Citronsäure enthält immer diese 2 Aeq. $C_4H_2O_4$ und 1 Aeq. $C_4HO_3$ gepaart, welche Säuren zusammen erst Citronsäure geben.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXX, S. 287, S. 322 u. S. 340; LXXXII, S. 194; Pharmac. Centralbl. 1846, S. 668; 1851, S. 919, S. 935, S. 946; 1852, S. 364; Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1851, S. 394, S. 410, S. 417, S. 544.

[2]) Pharmac. Centralbl. 1849, S. 544.

[3]) Annal. der Chem. u. Pharm. LXXXII, S. 78.



Digitized by Google

Verwandlungen der Citronsäure. 1) Durch Chlor. Chlorgas wirkt selbst im Sonnenlicht langsam auf eine concentrirte Lösung der Citronsäure ein; am besten ist es, so viel der concentrirten Lösung der Säure in eine grofse Flasche zu bringen, dass nur der Boden derselben bedeckt ist, und diese dann mit Chlorgas zu füllen. Unter Einwirkung des Sonnenlichts scheidet sich ein farbloser, ölartiger Körper aus, dessen Menge immer zunimmt. Seine empirische Zusammensetzung ist $C_8 Cl_8 O_3$. Welche weitere Producte sich hierbei bilden, ist nicht untersucht, wahrscheinlich unter anderen Kohlensäure; eben so wenig ist das Atomengewicht und die Constitution dieses Körpers bekannt; vielleicht ist er eine Verbindung von 2 Aeq. Kohlensuperchlorür ($C_2 Cl_3$) mit Kohlenchlorid ($C_2 Cl_2$) und wasserfreier Oxalsäure ($C_2 O_3$): $2 (C_2 Cl_3) + C_2 Cl_2 + C_2 O_3 = C_8 Cl_8 O_3$ (Berzelius). Dieses Oel schmeckt brennend und süsslich, riecht reizend, hat bei + 10° ein specif. Gewicht von 1,75, und destillirt zwischen 200° und 210° ohne Zersetzung; auf Papier macht es einen verschwindenden Fettfleck, und röthet Lackmuspapier sehr langsam.

Mit Wasser geschüttelt, scheidet es sich unter + 6° daraus in blättrigen Krystallen aus, die sich bei + 6° über Schwefelsäure trocknen lassen. Diese Krystalle enthalten Krystallwasser, ihre Zusammensetzung ist $C_8 Cl_8 O_3 + 3 HO$. Bei + 15° aber schmelzen sie und verlieren bei dieser Temperatur ihr Krystallwasser, wobei das ursprüngliche Oel zurückbleibt.

Eine alkoholische Kalilösung wirkt unter heftiger Wärmeentwickelung zersetzend auf das Oel; wird eine weingeistige Lösung des Oels mit der weingeistigen kalischen Lösung gemengt, so erfolgt die Zersetzung unter schwacher Erwärmung, es bildet sich Chlorkalium, oxalsaures Kali und das Salz einer neuen Säure, der Bichloroxalsäure $= C_4 Cl_2 O_3$, eine Säure, der Berzelius wohl ungegründet diesen Namen gegeben hat; sie lässt sich ihrer Zusammensetzung nach als eine wasserfreie Bernsteinsäure ansehen, $C_4 H_2 O_3$, in welcher der Wasserstoff durch Chlor eliminirt ist. Berzelius sieht die Säure an als eine Verbindung von $C_2 Cl_2$, was er Oxal-Chlorid nennt, mit $C_2 O_3$, wasserfreier Oxalsäure. Bei der Bildung dieser Säuren wirken auf 1 Aeq. $C_8 Cl_8 O_3$ des Oels 9 Aeq. Kalihydrat, es bilden sich:

| | |
|---|---|
| 1 Aeq. bichloroxalsaures Kali | $KO . C_4 Cl_2 O_3$ |
| 2 Aeq. oxalsaures Kali | $2 KO . C_4 O_6$ |
| 6 Aeq. Chlorkalium | $6 K Cl_6$ |

Die Bichloroxalsäure ist noch nicht im freien Zustande bekannt; das Kalisalz derselben krystallisirt aus der alkoholischen Flüssigkeit beim Zusammenbringen der Kalihydratlösung mit der Lösung des Oels $C_8 Cl_8 O_3$ in Weingeist, wenn die Flüssigkeiten nicht zu viel Alkohol enthielten. Durch Eintrocknen, Lösen in siedendem, starkem Alkohol und Umkrystallisiren kann das Salz rein erhalten werden. Es löst sich sehr leicht in Wasser und krystallisirt schwierig daraus. Wird die Lösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so fällt braunes Kohlensilber nieder, und aus dem Filtrat scheidet sich das Silber allmälig als ein Metallspiegel aus.

Lässt man das Chlorgas statt auf freie Citronsäure auf eine concentrirte Lösung des Natronsalzes einwirken, so erfolgt eine viel energischere Einwirkung, indem durch Bildung von Chlornatrium auch der Sauerstoff des Natrons neben Chlor zerlegend auf die Säure ein-

Digitized by Google

wirkt. Die Flüssigkeit wird bald milchig, und es scheidet sich nach und nach ein ölartiger Körper aus, der im Anfange der Operation süfslich ätherartig riecht, aber bei weiterer Einwirkung einen scharfen unerträglichen Geruch annimmt; bald schiefst auch saures citronsaures Natron in Krystallen an; die übrig bleibende wässerige Lösung ist sauer; bei der Destillation derselben geht eine saure Flüssigkeit über, während der braune flüssige Destillationsrückstand Kochsalz, saures citronsaures Natron und eine braune huminartige Säure enthält. Aus dem Destillat scheidet sich bei der Neutralisation mit Natron noch etwas von dem Oel ab, wie es schon aus der ursprünglichen Lösung sich abgeschieden hat; aus der neutralen braunen, wässerigen Flüssigkeit krystallisirt zuerst Chlornatrium, dann das Natronsalz einer organischen Säure, deren Silbersalz dieselbe empirische Zusammensetzung hat wie das bernsteinsaure Silberoxyd $AgO . C_4H_2O_3$, doch scheint es nicht damit identisch zu seyn; es zersetzt sich am Licht wie in der Wärme leicht, und lässt sich nur unvollständig durch fractionirte Fällung von dem mit niederfallenden Chlorsilber trennen.

Das aus dem Destillat durch Sättigung mit Natron erhaltene Salzgemenge, giebt nach dem Auskrystallisiren von Chlornatrium und dem Natronsalz der erwähnten Säure noch ein anderes Natronsalz, welches beim Verdampfen der Flüssigkeit als ein perlmutterglänzendes Pulver erhalten wird, aber noch nicht untersucht ist.

Das scharf riechende, aus dem citronsauren Natron durch Chlor abgeschiedene Oel ist ein Gemenge von wenigstens drei verschiedenen Substanzen. Wird das Oel zuerst über Chlorcalcium getrocknet und dann destillirt, so geht bei 60° bis 66° zuerst Chloroform über; der Rückstand kommt dann bei 188° bis 190° wieder ins Sieden, und es geht bei dieser Temperatur die gröfste Menge des Oels über; zuletzt destillirt dann noch bei + 200° ein Oel über, welches ein Gemenge des bei 190° flüchtigen mit dem Oel $C_8Cl_8O_3$, wie es aus freier Citronsäure entsteht, zu seyn scheint; es bleibt nur ein sehr geringer Rückstand.

Das Oel, welches bei 190° übergeht, hat die empirische Formel: $C_5Cl_4O_2$. Es ist farblos, dünnflüssig, hat einen höchst stechenden, die Augen zu Thränen reizenden Geruch wie Senföl, schmeckt brennend, hat ein specif. Gewicht von 1,66 bei + 15, raucht an der Luft nur, wenn es noch Salzsäure enthält. Mit Wasser verbindet sich das Oel nicht; bei Einwirkung einer weingeistigen Auflösung von Kali wird es zerlegt und bildet hierbei auch Bichloroxalsäure, wie das Oel $C_8Cl_8O_3$, welches durch Chlor und freie Citronsäure entstand (Plantamur, Berz. Jahresb. XXVI, S. 428).

2) Durch Brom[1]). Wird Brom zu einer concentrirten Lösung von citronsaurem Kali nach und nach hinzugesetzt, so wirkt es heftig zerlegend ein; es wird entfärbt und es entwickelt sich reine Kohlensäure. Das Brom wird so lange hinzugesetzt, bis die Lösung roth bleibt, und durch vorsichtigen Zusatz von Kalihydrat dann der Ueberschuss von Brom fortgenommen, worauf ein farbloses Oel niederfällt. Dieser Körper ist ein Gemenge von drei verschiedenen Substanzen, einem flüchtigen Oel, dem Bromoform, einer krystallinischen Substanz, dem

[1]) Cahours, Annal. de phys. et chim. [3.] XIX, p. 488; Journal für prakt. Chemie XLI, S 62; Annal. d Chem. u Pharm. LXIV, S. 350; Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1847 u. 1848. S. 501.

Digitized by Google

Bromoxaform, und einem dritten Körper, der sich nur in geringer Menge bildet, und von den ersten beiden nicht leicht vollständig gereinigt werden kann, daher noch nicht untersucht ist. Wird das rohe Oel mit Wasser gewaschen, und dann vorsichtig damit destillirt, so geht mit den Wasserdämpfen Bromoform, $C_2HBr_3$, über, welches sich aus dem Wasser als ein Oel von 2,90 specif. Gewicht abscheidet.

Die Destillation wird fortgesetzt, bis bei Verdichtung der Wasserdämpfe sich nur noch geringe Mengen Oel abscheiden. Im Destillationsgefäfs ist jetzt Wasser und ein schweres Oel enthalten, welches beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Dieses Oel ist das Bromoxaform. Es wird zuerst mit Wasser abgewaschen, und dann aus Alkohol krystallisirt. Seine Zusammensetzung ist $C_6\left\{\begin{matrix}H\\Br_5\end{matrix}\right.O_4$; es lässt sich annehmen, dass dieser Körper auf folgende Art entsteht:

$$\underbrace{C_{12}H_5O_{11}}_{\text{Citronsäure}} + 5\,HO + 14\,Br = 6\,CO_2 + 9\,HBr + \underbrace{C_6\left\{\begin{matrix}H\\Br_5\end{matrix}\right.O_4}_{\text{Bromoxaform.}}$$

Das Bromoxaform krystallisirt in weifsen, seideglänzenden Nadeln, es ist unlöslich im Wasser, löst sich besonders in der Wärme in starkem oder wasserfreiem Alkohol, sowie in Aether oder Holzgeist.

Es schmilzt bei 75°, bei höherer Temperatur sublimirt es in langen, glänzenden Nadeln, ein Theil wird dabei aber zersetzt unter Entwickelung von Brom.

Mäfsig starke Salpetersäure zersetzt das Bromoxaform nicht in der Kälte, in der Wärme löst sich ein kleiner Theil, der beim Erkalten wieder in Nadeln krystallisirt, während der gröfsere Theil, ohne sich zu lösen, schmilzt und beim Erkalten erstarrt.

Einfach Schwefelsäurehydrat löst bei gelinder Wärme ein wenig Bromoxaform; bis zum Sieden damit erhitzt, wird es zersetzt, es bilden sich Bromdämpfe, und ein ölartiger Körper scheidet sich ab.

Concentrirte Kalilösung zersetzt das Bromoxaform in der Wärme vollständig, es bildet sich Bromkalium, oxalsaures Kali und Bromoform scheidet sich als Oel ab.

$$\underbrace{C_6HBr_5O_4}_{\text{Bromoxaform}} + 4\,KO = 2\,(\underbrace{KO\,.\,C_2O_3}_{\text{Oxalsäure}}) + 2\,KBr + \underbrace{C_2HBr_3}_{\text{Bromoform.}}$$

Dieser Zersetzung gemäfs ist der Name des Körpers gewählt (Cahours).

3) Verdünnte Salpetersäure wirkt selbst beim Sieden nicht zersetzend auf Citronsäure ein; concentrirte Salpetersäure oxydirt sie beim Sieden zu Oxalsäure.

4) Durch concentrirte Schwefelsäure. Bringt man trockene Citronsäure in concentrirte Schwefelsäure, so löst sie sich auf; wird die Temperatur auf + 40° gehalten, so entwickelt sich reines Kohlenoxydgas, über 50° ist es gemengt mit Kohlensäure, über 75° bildet sich ausschliesslich Kohlensäure. Die auf 100° erwärmte Flüssigkeit ist röthlich; mit Natron neutralisirt, scheidet sich daraus ein harzähnlicher Körper, und die Flüssigkeit enthält dann, neben schwefelsaurem Natron, das unkrystallisirbare Natronsalz einer gepaarten Schwefelsäure, welches durch essigsaures Bleioxyd gefällt wird, nicht aber durch Baryt- oder Strontiansalze (Robiquet).

5) Schmelzendes Kalihydrat zerlegt die Citronsäure in Oxalsäure und Essigsäure (s. Bd. II, S. 315).

Digitized by Google

6) Durch Anilin. Wird trockene Citronsäure, mit Anilin in Ueberschuss übergossen, bei 140° bis 150° erhitzt, so entweicht Wasser, die Masse erstarrt nach dem Erkalten zu einem braunrothen Glase. Es wird zuerst mit Wasser ausgekocht und der unlösliche Rückstand in siedendem Weingeist gelöst. Aus der weingeistigen Lösung krystallisiren beim Abkühlen verschiedene Substanzen, vorherrschend das Citronanilid (s. d. Art.), und Citrobianil (s. d. Art.), letzteres vielleicht in zwei Krystallformen (s. d. Art.).

7) Goldchlorid zerlegt die Lösung der Citronsäure, indem sich Gold reducirt.

8) Durch Gährung. Ein wässeriger Aufguss von Mandelkleie zerlegt die Lösung von citronsaurem Kali leicht, sie gährt, und es bildet sich kohlensaures Kali (Buchner) [1]).

Citronsäure, an Kalk gebunden, zersetzt sich leicht in der Wärme bei Gegenwart von Ferment, so wenn man rohen Citronensaft mit Kalk sättigt, oder wenn man reinen citronsauren Kalk mit Bierhefe versetzt; die Gährung beginnt bei + 30° bis 35° in 1 oder 2 Tagen, es entwickelt sich bis zu Ende der Gährung Kohlensäure und Wasserstoffgas, und es bildet sich ein Gemenge von buttersaurem und essigsaurem Kalk; 4 Aeq. Citronsäure = 4 ($3\,HO.C_{12}H_5O_{11}$) zerfallen unter Aufnahme von 4 Wasser ($4\,HO$) in 3 Aeq. Essigsäure 3 ($HO.C_4H_3O_3$) in 2 Buttersäure ($2\,HO.C_8H_7O_3$), 20 Kohlensäure ($20\,CO_2$) und 8 Wasserstoff ($8\,H$) [2]).

Eine Lösung von 1 Thl. Citronsäure mit überschüssiger Kreide und $^1/_4$ Thl. trockenem frischen Käse versetzt, geht bei einer Temperatur zwischen 26° und 38° bald in Gährung über, es entwickelt sich Kohlensäure und Wasserstoff, zuerst mit vorherrschender Kohlensäure (2 : 1), später mit vorherrschendem Wasserstoff (1 : 3). Die Flüssigkeit enthält keine Bernsteinsäure. Wird die Lösung mit kohlensaurem Natron gefällt, so erhält man ein Natronsalz, welches nicht krystallisirt. Mit Schwefelsäure destillirt, wird ein saures Destillat erhalten, welches den Geruch der flüchtigen, fetten Säuren zeigt. Diese Säure giebt mit Silberoxyd ein in heifsem Wasser lösliches Salz, welches sich am Licht hält, beim Auflösen in siedendem Wasser sich jedoch färbt. Die mit 1 Aeq. Silberoxyd verbundene Säure gab die Zusammensetzung $C_5H_4O_3$ oder $C_{10}H_8O_6$; d. i. vielleicht $C_4H_3O_3 + C_6H_5O_3$, (Essigsäure + Propionsäure) also eine gepaarte Säure, ähnlich der Butter-Essigsäure von Nöllner. Ob die Propion-Essigsäure sich durch wiederholte Destillation oder durch Krystallisation der Salze zerlegen lässt in Essigsäure und Propionsäure, ist noch nicht untersucht (How [3]).

10) Höhere Temperatur wirkt auf Citronsäure zerlegend; es bilden sich verschiedene Producte (s. Bd. II, S. 316). Wird Citronsäure mit Bimsstein gemengt in einem Luftstrome erhitzt, so fängt die Verbrennung bei 155° unter Entwicklung reiner Kohlensäure an. Mit Platinnohr gemengt und erhitzt, beginnt die gleiche Zersetzung bei 165°.

*Fe.*

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXVIII. S. 204; Journal für prakt. Chemie LII, S. 473; Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1851. S. 376.

[2]) Personne, Compt. rend. de l'acad. XXXVI, S. 197.

[3]) Quarterl. Journ. chem. Soc. V, p. 1; Journ. für prakt. Chem. LVI, S. 208.

Digitized by Google

*Citronsaure Salze (s. Bd. II, S. 318). Die Salze der Citronsäure sind von verschiedenen Autoren, namentlich zuletzt von Heldt[1]), untersucht worden.

Die Citronsäure bildet nur dreibasische Salze, Salze welche in der Base 3 Aeq. Sauerstoff enthalten; entweder alle 3 Aeq. Sauerstoff können als Metalloxyd in der Verbindung enthalten, oder es kann neben 2 Aeq. Metalloxyd (MeO) 1 Aeq. Wasser, oder neben 1 Aeq. Metalloxyd (MeO) 2 Aeq. Wasser als Base vorhanden seyn. Von diesen verschiedenen Salzen werden oft die ersteren dreibasische, die anderen zweibasische, die letzteren einbasische genannt, eine Bezeichnung, welche sehr gebräuchlich, jedoch eigentlich unrichtig ist, da alle Salze dreibasisch sind, indem das Wasser auch als Base auftritt.

Citronsaures Aethyloxyd: $3\,(C_4H_5O)\,.\,C_{12}H_5O_{11}$. Diesen Aether erhält man leicht durch Auflösen von Citronsäure in starkem Alkohol und Sättigen der Lösung mit trockenem Salzsäuregas; die Lösung wird auf dem Wasserbade verdampft, dann mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron gewaschen, und zuletzt über Chlorcalcium getrocknet (Heldt).

Da nach dieser Weise viel Aether wegen seiner Löslichkeit verloren geht, so dass von 100 Grammen Säure kaum 6 Gramm Aether erhalten werden, so ist es vortheilhafter, die in starkem Alkohol gelöste Citronsäure durch Hineinleiten von Salzsäuregas zuerst zu ätherificiren, die Flüssigkeit dann mit kohlensaurem Natron zu sättigen, und darauf mit Aether zu schütteln; die Lösung wird an der Luft oder im Vacuum verdampft, und um die gelösten Salze zu entfernen, nochmals in Aether gelöst, worauf beim Verdampfen an der Luft reiner Citronsäureäther zurückbleibt, etwa $^4/_5$ vom Gewicht der angewandten Citronsäure betragend (Demondesir[2]).

Das citronsaure Aethyloxyd wird bei Einwirkung von Ammoniak nach längerer Zeit zersetzt unter Bildung von Citronamid.

Bei der Einwirkung von Salzsäure auf eine Lösung von Citronsäure in Alkohol bildet sich auch saures, citronsaures Aethyloxyd, vielleicht, nach der Angabe von Demondesir, mehrere Verbindungen der Art; Einzelheiten über ihre Eigenschaften u. s. w. sind noch nicht bekannt.

Citronsaures Ammoniak. Ein Ammoniaksalz mit 3 Aeq. Ammoniak ist noch nicht dargestellt; aus einer Lösung von Citronsäure in Weingeist scheiden sich beim Sättigen mit Ammoniakgas ölartige Tropfen ab, die nicht krystallisiren. Eine mit Ammoniak übersättigte Lösung von Citronsäure giebt beim Verdampfen immer citronsaures Ammoniak mit 2 Aeq. Ammoniak: $\left.\begin{matrix}2NH_4O\\H\,O\end{matrix}\right\}C_{12}H_5O_{11}$. Das Salz ist dimorph; es krystallisirt aus einer sehr concentrirten Lösung in rhomboidischen, mit einander verwachsenen Prismen; beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung in der Winterkälte krystallisirt es in klinorhombischen Prismen Die beiderlei Krystalle haben die gleiche Zusammensetzung und zeigen das gleiche Verhalten; sie werden an der Luft

---

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. XLVII, S. 160.

[2]) Compt. rend. de l'acad. XXXIII, p. 227; Annal. der Chem. und Pharm. LXXX, S. 302; Pharm. Centralbl. 1851. S. 514.

Digitized by Google

feucht, schmecken sauer, hintennach bitter, lösen sich leicht in Wasser und beim Sieden in Weingeist; aus der letztern Lösung scheidet sich das Salz beim Erkalten in ölartigen Tropfen aus. Bei 100° verliert dasselbe nichts an Gewicht. Ein citronsaures Salz mit 1 Aeq. Ammoniak ist noch nicht dargestellt worden.

Citronsaures Anilin: Anilinsalz mit 2 oder 3 Aeq. Anilin ist bis jetzt noch nicht dargestellt; das Salz mit 1 Aeq. Anilin ist $= \left.\begin{matrix} C_{12}H_7N.HO \\ 2HO \end{matrix}\right\} + C_{12}H_5O_{11}$. Um dieses Anilinsalz darzustellen, wird eine alkoholische Lösung von Citronsäure mit der nöthigen Menge Anilin versetzt, und die Lösung über Schwefelsäure eingetrocknet; es bildet sich eine dickflüssige, braunrothe Masse, die nach längerer Zeit erst, und nur allmälig krystallinisch erstarrt. Die Masse wird mit etwas Weingeist in einer Reibschale zerrieben, abgepresst und der Rückstand aus starkem Weingeist umkrystallisirt. Beim Verdampfen über Schwefelsäure bilden sich feine zu Drusen vereinigte Nadeln, die etwas unter 100° schmelzen und sich sehr leicht in Wasser, etwas weniger leicht in Weingeist lösen.

Beim Erhitzen des sogenannten einbasisch citronsauren Anilins auf 140° bis 150° geht Wasser fort; die zurückbleibende Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch; sie löst sich in Wasser und aus ihrer Lösung scheiden sich beim freiwilligen Verdampfen Krystalle von einbasischer Citronmonanilsäure: $C_{24}H_{11}NO_{10}$ oder $HO.C_{12}H_5N, C_{12}H_5O_9$; das einbasische citronsaure Anilin, $C_{24}H_{15}NO_{14}$, hat 4 Aeq. Wasser verloren. Die Verbindung bildet krystallinische Kügelchen, oder aus kleinen Prismen bestehende Krusten, löst sich leicht in Wasser und auch in Weingeist, die Lösung reagirt sauer. Die Säure verbindet sich mit Basen unter Abscheidung von 1 Aeq. Hydratwasser.

Einbasisch-citromonanilsaures Anilin: $C_{12}H_7N, HO . C_{12}H_5N, C_{12}H_5O_9 = C_{36}H_{18}N_2O_{10}$. Dieses Salz entsteht beim Sättigen der wässerigen Lösung der Säure mit Anilin, krystallisirt in kugeligen Drusen, löst sich in Wasser und auch in Weingeist.

Einbasisch-citromonanylsaures Silberoxyd: $AgO . C_{12}H_5N, C_{12}H_5O_9$. Das Salz schlägt sich nieder, wenn die weingeistige Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd, am besten auch in Weingeist gelöst, gefällt wird. Es ist weifs, löst sich ein wenig in Wasser und krystallisirt daraus in krystallinischen Kügelchen.

Zweibasische Citromonanilsäure. Die einbasische Säure kann unter Umständen noch mehr Wasser aufnehmen, und bildet dann auch Salze mit 2 Aeq. Metalloxyd; diese Säure ist bis jetzt im freien Zustande nicht bekannt, sondern nur das Silbersalz derselben.

Zweibasisch-citromonanilsaures Silberoxyd: $2AgO.C_{12}H_6N, C_{12}H_5O_{10}$. Wird die einbasische Citromonanilsäure in Wasser gelöst, mit Ammoniak gesättigt und mit wässeriger Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gefällt, so entsteht ein weifser Niederschlag von der angegebenen Zusammensetzung. Er wird mit Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Beim Zerlegen des Silbersalzes mit verdünnter wässeriger Säure krystallisirt beim freiwilligen Verdampfen der Lösung wieder die einbasische Citromonanilsäure (Pebal[1]).

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 91.

Digitized by Google

Citronsaurer Baryt: 1) $3\,BaO\,.\,C_{12}H_5O_{11} + 7\,HO$ (Bd. II, S. 320). Der citronsaure Baryt mit 3 Aeq. Baryt scheidet sich flockig aus, wenn man Citronsäure mit Barytwasser sättigt; beim Kochen wird er krystallinisch; das Barytsalz ist in einer Lösung von citronsaurem Natron löslich; beim Sieden scheidet es sich ab, und löst sich dann nicht mehr: ein festes Doppelsalz von citronsaurem Natron und Baryt, wie es in der Lösung vorhanden seyn muss, lässt sich nicht darstellen. Der citronsaure Baryt ist schwer in Wasser, leichter in kaltem als in heifsem löslich; Essigsäure und verdünnte Mineralsäuren lösen das Salz leicht, bei Zusatz von Ammoniak fällt es nicht in der Kälte, aber beim Kochen.

2) $\left.\begin{matrix}5BaO\\HO\end{matrix}\right\} 2\,(C_{12}H_5O_{11}) + 7\,HO$, wohl als eine Verbindung von $3\,BaO\,.\,C_{12}H_5O_{11}$ mit $\left.\begin{matrix}2\,BaO\\HO\end{matrix}\right\} C_{12}H_5O_{11}$ zu betrachten, bildet sich beim Digeriren des ersten Salzes mit weniger Citronsäure als zu seiner Lösung erfordert wird; es ist geschmacklos, verliert bei 100° kein Wasser, bei 160° gehen 7 Aequivalente fort.

3) Ein anderes saures Salz: $\left.\begin{matrix}12\,BaO\\3\,HO\end{matrix}\right\} 5\,(C_{12}H_5O_{11}) + 5\,HO$, bildet sich, nach Berzelius, wenn essigsaurer Baryt mit Citronsäure vermischt wird, bis sich der Niederschlag nicht mehr löst; beim Abdampfen der Flüssigkeit scheidet das Salz sich krystallinisch aus.

4) Citronsaurer Baryt mit 1 Aeq. Metalloxyd bildet sich beim Lösen von 1 Aeq. kohlensaurem Baryt in 1 Aeq. Citronsäure; beim Verdampfen der Lösung wird eine gummiähnliche Masse erhalten, in der auch einzelne Krystallisationspunkte sich bilden, bei Zusatz von Wasser löst sich Alles schnell auf.

Citronsaures Bleioxyd (Bd. II, S. 321). 1) Basisches Salz mit 5 Aeq. Bleioxyd: $5\,PbO\,.\,C_{12}H_5O_{11} + 3\,HO$. Das dreibasisch citronsaure Bleioxyd wird einige Tage bei Abschluss der Luft mit Ammoniak digerirt, wobei sich ein fünfbasisches Salz bildet; es ist ein weifses voluminöses Pulver, in Wasser unlöslich, verliert bei 100° 3 Aeq. Wasser.

2) $\left.\begin{matrix}5PbO\\HO\end{matrix}\right\} 2\,C_{12}H_5O_{11} + HO$. Dieses Salz bleibt als ein krystallinisches, weifses, schweres Pulver zurück, wenn das Bleisalz mit 3 Aeq. Bleioxyd mit einer concentrirten Lösung von Citronsäure digerirt wird, und kann wohl nur als eine Verbindung von $3\,PbO\,.\,C_{12}H_5O_{11}$ mit $\left.\begin{matrix}2\,PbO\\HO\end{matrix}\right\} .\,C_{12}H_5O_{11}$ angesehen werden.

Citronsaures Bleioxyd-Ammoniak. Eine Lösung von citronsaurem Bleioxyd und Ammoniak hinterlässt bei dem Verdampfen eine gummiähnliche Masse, welche sich nur theilweise wieder in Wasser löst.

Citronsaures Eisenoxyd. Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich in der Wärme mit rothbrauner Farbe in Citronsäure; aus der süfslich schmeckenden Lösung fällt Alkohol das neutrale Eisenoxydsalz als eine rothbraune Masse. Das Salz löst sich in Wasser; die rothbraune Lösung bildet im Wasserbade abgedampft eine syrupartige Flüssigkeit; diese trocknet, in dünnen Flächen auf Glas- oder Porzellanplatten ausgebreitet, zu einer braunen, in dünnen Schichten durchsichtigen Masse

Digitized by Google

ein, die bei dem Abkühlen kleine, braune, glasglänzende und durchsichtige Schuppen bildet.

Das citronsaure Eisenoxyd bildet mit citronsaurem Kali und Natron braune, nicht krystallinische, zerfliefsliche Doppelsalze. Citronsaures Eisenoxyd bildet auch mit anderen Basen, so auch mit Chinin, leicht lösliche Doppelsalze, welche, in dünnen Schichten eingetrocknet, ähnliche schuppige Lamellen geben, wie das citronsaure Eisenoxyd für sich.

Citronsaures Eisenoxydul. Metallisches Eisen löst sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas in Citronsäure auf; aus der Lösung fällt Alkohol ein weifses Salz, das sich aber bald gelb färbt.

Citronsaures Kali. 1) Salz mit 3 Aeq. Kali: $3\,KO\,.\,C_{12}H_5O_{11} + 2\,HO$. Eine Lösung von Citronsäure mit kohlensaurem Kali vollständig neutralisirt, giebt beim freiwilligen Verdunsten durchsichtige, spiefsige Krystalle von alkalischem Geschmack; sie zerfliefsen an der Luft, lösen sich aber nicht in reinem Alkokol; mit wasserhaltendem Weingeist zusammengebracht, bilden sich daher zwei Schichten, unten eine concentrirte wässerige Lösung von citronsaurem Kali, oben entwässerter Alkohol.

Das Salz verliert bei 200° 2 Aeq. Wasser, bei 230° geht unter Zersetzung und Bräunen des Salzes noch mehr Wasser fort.

2) Salz mit 2 Aeq. Kali: $\left.\begin{matrix}2\,KO\\HO\end{matrix}\right\} C_{12}H_5O_{11}$. Das Salz bildet sich, wenn eine Auflösung des vorigen Salzes mit halb so viel Citronsäure versetzt wird, als es schon enthält; die Lösung giebt beim freiwilligen Verdampfen eine amorphe Rinde.

3) Salz mit 1 Aeq. Kali: $\left.\begin{matrix}KO\\2\,HO\end{matrix}\right\} C_{12}H_5O_{11} + 4\,HO$. Zur Darstellung des Salzes wird dem dreibasischen Salze noch doppelt so viel Säure zugesetzt, als es schon enthält; die Lösung in der Wärme bei etwa 40° abgedampft, giebt ein Aggregat von grofsen, aber durchsichtigen, unregelmäfsigen, prismatischen Krystallen. Das Salz schmeckt sauer, löst sich in Wasser und in siedendem Weingeist. An der Luft bleibt es unverändert; bei 100° schmilzt es, verliert 4 Aeq. Wasser und die gummiartige Flüssigkeit erstarrt der ganzen Masse nach zu einem Aggregate von spiefsigen Krystallen.

Citronsaures Kali-Ammoniak: $\left.\begin{matrix}3\,KO\\2\,NH_4O\\HO\end{matrix}\right\} 2\,C_{12}H_5O_{11}$

oder $3\,KO\,.\,C_{12}H_5O_{11} + \left.\begin{matrix}2\,NH_4O\\HO\end{matrix}\right\} C_{12}H_5O_{11}$.

Wird eine Lösung des zweibasischen Kalisalzes mit Ammoniak übersättigt, so bilden sich beim freiwilligen Verdunsten Krystalle von der angegebenen Zusammensetzung, die, über Schwefelsäure getrocknet, kein Krystallwasser enthalten, an feuchter Luft leicht zerfliefsen.

Citronsaurer Kalk: 1) $3\,CaO\,.\,C_{12}H_5O_{11} + 4HO$ (s. Bd. II, S. 320). Das Salz bildet sich auch, wenn Kalkwasser mit einer ziemlich verdünnten Lösung von Citronsäure gekocht wird; es scheidet sich hier krystallinisch ab. Es ist in kaltem Wasser leichter löslich, als in siedendem; eine kalt gesättigte Lösung trübt sich daher beim Sieden. Es verhält sich gegen citronsaures Natron wie das Barytsalz; löst sich in verdünnten Säuren, auch in Essigsäure. Die Lösung wird durch Zusatz von Ammoniak in der Kälte nicht gefällt, beim Kochen bildet sich ein

Digitized by Google

krystallinischer Niederschlag des dreibasischen Salzes. Es verliert bei 200° 4 Aeq. Wasser.

2) $\left.\begin{matrix}2\,CaO\\H\,O\end{matrix}\right\} C_{12}H_5O_{11} + 2\,HO$. Das vorhergehende Salz löst sich leicht in Citronsäure, beim Verdampfen der Lösung scheidet sich das Salz mit 2 Aeq. Kalk in blättrigen, glänzenden Krystallen ab, die nach dem Abwaschen mit Weingeist nicht mehr sauer schmecken. Waschen mit Wasser entzieht ihnen etwas Säure, so dass mit 5 Aeq. Kalk 2 Aeq. Citronsäure verbunden bleiben. Das Salz verliert bei 150° 2 Aeq. Wasser.

3) Salz mit 1 Aeq. Kalk bildet sich beim Verdampfen einer Lösung von 1 Aeq. Kalk in 1 Aeq. Citronsäure als ein gummiähnliches Salz, das allmälig krystallinisch wird.

Citronsaures Kobaltoxydul: $3\,CaO . C_{12}H_5O_{11} + 14\,HO$. Eine wässerige Lösung von Citronsäure löst beim Erwärmen kohlensaures Kobaltoxydul mit dunkelrother Farbe; beim freiwilligen Abdampfen erstarrt die Flüssigkeit zu einem rothen Brei, der nach dem Austrocknen ein voluminöses, hellrosenrothes Pulver bildet. Beim Abdampfen im Wasserbade hinterlässt die Lösung eine hellviolette, durchsichtige Masse, die zu Schuppen zerfällt, ähnlich wie das Eisenoxydsalz.

Das Salz löst sich in kaltem wie in warmem Wasser, aber nicht in Weingeist; es wird durch reines und durch kohlensaures Kali gefällt, nicht durch Ammoniak; mit citronsaurem Alkali bildet es mit dunkelrother Farbe lösliche Doppelsalze. Das Natrondoppelsalz ist nicht krystallisirbar.

Bei 100° verliert das krystallisirte citronsaure Kobaltoxydul 4 Aeq. Wasser, bei 200° noch weitere 10 Aequivalente.

Die Verbindungen von 1 Aeq. Citronsäure mit 2 oder 1 Aeq. Kobaltoxydul sind nicht krystallisirbar.

Citronsaures Kupferoxyd; basisches Salz (s. Band II, S. 322): $4\,CuO . C_{12}H_5O_{11} + 3\,HO$. Neutrales citronsaures Natron fällt eine Lösung von neutralem essigsauren Kupferoxyd auch beim Kochen nicht; wird essigsaures Kupferoxyd dagegen mit freier Citronsäure erhitzt, so scheidet sich basisches Salz in kleinen, grünen, mikroskopischen Rhomboëdern ab. Es bildet sich auch beim Erhitzen von kohlensaurem Kupferoxyd mit Citronsäure. Es verliert bei 100° 2 Aeq. Wasser und färbt sich dann lasurblau; bei 150° geht noch 1 Aeq. Wasser fort.

Das Salz löst sich in Ammoniak mit himmelblauer Farbe; Alkohol scheidet aus der Lösung ölartige Tropfen aus, die nicht krystallinisch werden.

Citronsaure Magnesia: $3\,MgO . C_{12}H_5O_{11} + 14\,HO$. Die citronsauren Alkalien fällen selbst bei starker Concentration nicht die schwefelsaure Magnesia. Wird kohlensaure Magnesia bis zur Sättigung in wässeriger Citronsäure gelöst, so erstarrt die stark concentrirte Flüssigkeit in der Winterkälte durch die ganze Masse zu einem voluminösen Brei von dreibasischem Salz. Dieselbe Verbindung wird durch Fällung der wässerigen Lösung mit Weingeist erhalten. Das getrocknete Salz bildet harte Krusten, welche zerrieben ein voluminöses Pulver darstellen. Es verliert bei 150° bis 200° alles Krystallwasser.

Wird die wässerige Lösung des dreibasischen Salzes mit so viel

Digitized by Google

Citronsäure versetzt, als sie schon enthält, und verdampft, so bleibt ein saures Salz als eine gummiähnliche Masse.

Citronsaures Methyloxyd: $3\,(C_2H_3O)\,.\,C_{12}H_5O_{11} = C_{18}H_{14}O_{14}$. Eine Lösung von Citronsäure in Holzgeist wird mit Salzsäuregas gesättigt, die Flüssigkeit in offenen Gefässen gelinde erwärmt, um Holzgeist und Chlormethyl zu verflüchtigen, dann destillirt; bei 90° geht eine gelb gefärbte Flüssigkeit über, aus welcher sich nach 24 Stunden der Methyläther in prismatischen, sehr beständigen Krystallen abscheidet.

Die Mutterlauge, aus welcher sich die Krystalle abgeschieden haben, scheint citronsaurer Methyläther mit 2 Aequiv. Methyloxyd: $\left.\begin{matrix}2\ C_2H_3O\\ H\,O\end{matrix}\right\} C_{12}H_5O_{11}$, zu seyn (Saint Evre[1]).

Nach Demondesir giebt es zwei saure Verbindungen von Methyloxyd mit Citronsäure; die Zweifach-Methyläthercitronsäure und die Einfach-Methyläthercitronsäure; über Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindungen ist noch nichts bekannt.

Citronsaures Manganoxydul: $\left.\begin{matrix}2\,Mn\,O\\ H\,O\end{matrix}\right\} C_{12}H_5O_{11} + 2\,H\,O$.

Die löslichen Manganoxydulsalze erleiden durch citronsaures Natron keine Fällung; wird kohlensaures Manganoxydul dagegen mit etwas überschüssiger Citronsäure digerirt, so setzt sich das Salz mit 2 Aeq. Manganoxydul als ein schweres, weifses Krystallpulver ab; es ist geschmacklos, löst sich nicht in Wasser, wird jedoch durch Zusatz von Salzsäure und auch von Essigsäure löslich. Erst über 200° verliert es 2 Aeq. Wasser.

Das neutrale citronsaure Manganoxydul ist ein gummiähnliches Salz.

Citronsaures Natron (s. Bd. II, S. 320). Das gewöhnliche neutrale Salz: $\left.\begin{matrix}2\,Na\,O\\ H\,O\end{matrix}\right\} C_{12}H_5O_{11} + 2\,H\,O$, enthält im krystallisirten Zustande 2 Aeq. Krystallwasser, ebenso das saure Salz mit 1 Aeq. Natron: $\left.\begin{matrix}Na\,O\\ 2\,H\,O\end{matrix}\right\} C_{12}H_5O_{11} + 2\,H\,O$.

Citronsaures Natron-Ammoniak. Wird durch Uebersättigen von zweibasisch citronsaurem Natron mit Ammoniak als eine krystallinische Kruste erhalten, die nicht weiter untersucht ist.

Citronsaures Natron-Kali. Werden gleiche Aequivalentmengen von dreibasisch citronsaurem Kali und Natron mit einander gelöst, so bilden sich beim Abdampfen prismatische Krystalle, die gleiche Aequivalente Kalisalz und Natronsalz enthalten, daher $\left.\begin{matrix}3\,KO\\ 3\,NaO\end{matrix}\right\} . 2\,C_{12}H_5O_{11} + 13\,H\,O$ oder $(3\,KO\,.\,C_{12}H_5O_{11} + 2\,HO) + (3\,NaO\,.\,C_{12}H_5O_{11} + 11\,H\,O)$.

Wird zweibasisch citronsaures Natron mit Kali gesättigt, so bilden sich beim Abdampfen der Flüssigkeit Krystalle von dreibasischem Kalisalz neben solchen von dreibasischem Natronsalz.

Citronsaures Natron-Manganoxydul. Zweibasisch citronsaures Natron löst kohlensaures Manganoxydul unter Entwickelung von

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. XXI, p. 1441; Journ. für prakt. Chem. XXXVII, S. 437.

Digitized by Google

Kohlensäure; die klare Flüssigkeit trocknet zu einer gummiähnlichen, nicht krystallisirbaren Masse ein.

Citronsaures Nickeloxydul: $3\,NiO\,.\,C_{12}H_5O_{11} + 14$ aq. Das Salz wird durch Auflösen von Nickeloxydul in Citronsäure dargestellt; die grüne, süfslich schmeckende Flüssigkeit erstarrt beim Abdampfen an der Luft zu einem Brei; in der Wärme verdampft, bleibt das Salz als eine olivengrüne, glänzende Masse zurück. Das Salz ist ein hellgrünes, voluminöses Pulver, löst sich in Wasser und wird durch Alkohol wieder gefällt. Die wässerige Lösung wird durch reines und kohlensaures Kali erst beim Kochen gefällt; Ammoniak färbt die Lösung blau ohne Fällung. Das lufttrockene Salz verliert bei 100° zuerst 11, bei 200° noch 3 Aeq. Wasser.

Die Verbindungen von 1 Aeq. Citronsäure mit 2 oder 1 Aeq. Nickeloxydul, sowie die Doppelsalze von citronsaurem Nickelsalz und Alkalisalz sind in Wasser löslich, aber nicht krystallisirbar.

Citronsaures Quecksilberoxyd. Frisch gefälltes, noch feuchtes Quecksilberoxyd löst sich in wässeriger Citronsäure; beim Erkalten scheidet sich das Salz als weisses, krystallinisches Pulver aus, welches durch Wasser zersetzt wird; in 1300 Thln. Alkohol oder 1000 Thln. Aether ist es löslich. Mit Ammoniak bildet es eine weifse, pulverige Verbindung.

Citronsaures Quecksilberoxydul bildet sich durch doppelte Zersetzung oder durch Digestion von Quecksilberoxydul mit Citronsäure; es ist ein weifses, krystallinisches Pulver, welches beim Auswaschen mit siedendem Wasser zersetzt wird in ein lösliches saures und ein unlösliches basisches Salz. Mit Ammoniak übergossen bildet sich ein schwarzes Pulver, welches eine Verbindung von basisch-citronsaurem Quecksilberoxydul mit Ammoniak ist.

Citronsaures Silberoxydul: $3\,Ag_2O\,.\,C_{12}H_5O_{11}$. Wird citronsaures Silberoxyd in einem Strom von Wasserstoffgas auf 100° erwärmt, so geht Wasser fort und es bleibt ein braunes Pulver zurück, ein Gemenge von citronsaurem Silberoxydul und freier Säure. Die letztere wird durch Waschen mit Wasser entfernt, bis das Salz anfängt sich mit weinrother Farbe in Wasser zu lösen. Das Silberoxydulsalz ist schwierig und mit rother Farbe in Wasser löslich; beim Kochen wird die Lösung zersetzt, es scheidet sich metallisches Silber ab und die Flüssigkeit entfärbt sich. Das Salz löst sich auch in Ammoniak mit rother Farbe, Kali entzieht ihm die Säure und lässt schwarzes Silberoxydul zurück.

Citronsaurer Strontian: 1) $3\,SrO\,.\,C_{12}H_5O_{11} + 5\,HO$. Essigsaurer Strontian wird durch Citronsäure und durch citronsaure Alkalien gefällt; der Niederschlag ist weifs und sehr voluminös, und wird in der Wärme nicht krystallinisch; er löst sich nicht in Wasser, nur schwierig in Essigsäure, leicht in verdünnter Mineralsäure; bei 200° verliert er 5 Aq. Wasser.

2) Salz mit 2 Aeq. Strontian: $\left.\begin{matrix}2\,SrO\\HO\end{matrix}\right\}C_{12}H_5O_{11} + 2\,HO$. Wird dreibasisches Salz beim Erwärmen in Citronsäure gelöst und das Filtrat abgedampft, so scheidet sich das zweibasische Salz in perlmutterglänzenden Krystallkrusten ab, welche durch Waschen mit Weingeist von der anhängenden Säure befreit werden. Die Krystalle sind an der Luft unveränderlich.

Digitized by Google

Saurer citronsaurer Strontian mit 1 Aeq. Strontian ist noch nicht dargestellt.

Citronsaures Zinkoxyd: 1) $3\,ZnO.C_{12}H_5O_{11} + 2\,HO$. Zink löst sich unter Entwickelung von Wasserstoff in Citronensäure. Wird in Wasser gelöste Citronensäure mit kohlensaurem Zinkoxyd erhitzt, so löst dieses sich auf und es bildet sich das dreibasische Salz als schweres, krystallinisches Pulver. Das Salz ist in Wasser schwer löslich, Schwefelwasserstoff fällt aus der Lösung das Zinkoxyd. Das lufttrockene Salz verliert bei 100° nichts an Gewicht.

2) $\left.\begin{matrix}5\,ZnO\\HO\end{matrix}\right\}\,2\,C_{12}H_5O_{11} + 2\,HO$, oder $3\,ZnO\,.\,C_{12}H_5O_{11} + \left.\begin{matrix}2\,ZnO\\HO\end{matrix}\right\}\,.\,C_{12}H_5O_{11} + 2\,HO$. Es bildet sich beim Versetzen der Lösung des dreibasischen Salzes mit etwas Citronsäure und Abdampfen der Flüssigkeit als durchsichtige Krystallrinden.

Das zwei- und einbasische citronsaure Zinkoxyd ist noch nicht dargestellt.

Citronsaures Zinkoxyd-Natron bildet sich als ein lösliches Salz, wenn zweibasisch citronsaures Natron mit kohlensaurem Zinkoxyd digerirt wird; die Lösung erstarrt beim Abdampfen an der Luft und wird durch und durch krystallinisch; beim Abspülen mit wenig Wasser bleibt die Doppelverbindung zurück in Form kleiner, glänzender Blättchen, welche sich an der Luft unverändert halten.

Die übrigen Salze der Citronsäure sind nur unvollständig bekannt. Die citronsauren Alkalien fällen die Ceroxydulsalze, der Niederschlag ist in Citronsäure löslich. Citronsaures Kadmiumoxyd ist ein krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Mehl. Citronsaure Thonerde ist unlöslich in Wasser, löslich in Citronsäure; ebenso verhält sich die citronsaure Thorerde. Das citronsaure Uranoxyd ist ein gelbes, unlösliches Pulver. Citronsaure Beryllerde ist auflöslich und gummiähnlich, die citronsaure Yttererde ist krystallinisch. Telluroxyd löst sich in Citronsäure, und beim freiwilligen Verdunsten bilden sich grofse, regelmäfsige Krystalle. *Fe.*

Clovorubrin, von dem Englischen *clove*, Gewürznelke, und *ruber*, roth, nennt Hare das rothe Harz, welches durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Gewürznelkenöl entsteht. Es ist löslich in Alkohol und Aether. *Wp.*

Cnicin, von *κνίκος*, Distel, nennt Nativelle[1]) einen von ihm aus *Cnicus benedictus* oder *Centaurea benedicta* dargestellten, krystallisirbaren Bitterstoff. Er bildet durchsichtige, weifse, geruchlose, schmelzbare Nadeln, welche sich an der Luft nicht verändern und in höherer Temperatur zersetzt werden. Kaltes Wasser löst wenig davon auf, warmes mehr. Bei längerem Kochen setzt die Auflösung einen zähen Körper ab. Alkohol löst das Cnicin leicht, Aether weniger. Seine Zusammensetzung ist $= C_{84}H_{56}O_{15}$.

Dieser Stoff soll sich, nach Scribe, in allen Pflanzen aus der Familie der Cynarocephalen finden (vergl. d. Artikel Cardnibenedictenbitter, Bd. II, S. 83). *Wp.*

[1]) Compt. rend. Bd. XV, S. 808; Journ. f. prakt. Chem. Bd XXIX. S. 191.

Digitized by Google

Coccin nennen Pelletier und Caventou einen eigenthümlichen, in der Cochenille gefundenen, stickstoffhaltenden Körper, der, nach ihnen, gleichsam das Fleisch des Insects bildet, und theils mit Leim, theils mit Albumin und Fibrin Aehnlichkeit hat. *Fe.*

Coccinsalpetersäure nennt Berzelius ein von Erdmann entdecktes Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Purreesäure; Erdmann hat dieser Säure den Namen Kokkinonsäure gegeben. *Fe.*

Coccinsäure nennen Pelletier und Caventou eine in der Cochenille gefundene, aber nicht näher untersuchte, flüchtige, fette Säure. *Fe.*

Coccussäure, $C_{16}H_6O_4$, für sich unbekannt, ist das Radical der Trinitrococcussäure, $C_{16}\left\{\begin{matrix}H_3\\3NO_3\end{matrix}\right.O_4$, welche Warren de la Rue als Oxydationsproduct der Carminsäure (s. d. Art.) mittelst Salpetersäure erhielt. *Fe.*

Cochenille [1]). (S. Band II, S. 326.) Die Cultur der Cochenille wurde von der spanischen Regierung auf Teneriffa und Madeira eingeführt, später auch von den Franzosen in Algerien. Als Nahrungspflanze für die Insecten wird theils der rothblüthige *Cactus coccionellifer*, theils der gelbblüthige *Cactus Opuntia* gebaut. Die Meinungen sind verschieden, ob die Farbe der Blüthe einen Einfluss, und welchen, auf den Farbstoff der Cochenille habe. Nach Manchen ist der Saftgehalt der Pflanze, die etwa 4 bis 5 Jahre lang zur Ernährung der Thiere dienen kann, allein von Einfluss, da die Farbe doch wohl erst im Thierkörper erzeugt wird. Das weibliche Insect wird nach 100 bis 115 Tagen brutfähig, es hat dann die Gröfse einer Hundelaus; die Farbe wird bei vielen Thieren dann dunkler, allmälig roth; manche Thiere zeigen keine Farbenveränderung, aber sind am Hintertheil breiter und zeigen einen baumwolleähnlichen Flaum.

Die Mutterthiere werden, sobald die junge Brut unter ihnen sichtbar ist, zu 4 bis 6 in kleine, 2 Zoll grofse Stückchen lockeren Kattun gebracht, und dieser auf der Unterseite der Pflanze befestigt; die junge Brut kriecht durch die Maschen des Kattuns auf die Blätter und vertheilt sich dort.

Die Cochenille wird in Mexico durch Trocknen in der Sonne, oder in Oefen, oder durch Uebergiefsen mit heifsem Wasser getödtet. Man reinigt die trockene Waare zuerst von Staub und anhängender Unreinigkeit durch Schütteln in Säcken, um den weifsen Flaum abzureiben; durch Absieben wird sodann der feine Staub entfernt, und hernach werden die gröfseren Stücke von den kleineren sortirt.

In Mexico unterscheidet man hauptsächlich eine ordinäre Cochenille, *Grana sylvestra*, die sich auf wildem Cactus findet, und die *Grana*

---

[1]) Literatur: Letellier, Journ. de Pharm. et de Chim. 1844. Dec. p. 423; Pharm. Centralbl. 1845. S. 267. — Nobrega, Pharm. Journ. and transact. VIII, p. 342; Pharm. Centralbl. 1849. S. 364. — Chevreul, Compt. rend. de l'acad. XXVI, p. 375; Pharm. Centralbl. 1846. S. 361. — Warren de la Rue. Annal. der Chem. und Pharm. LXIV, S. 1; Pharm. Centralbl. 1848. S. 81.

Digitized by Google

*fina*, welche auf cultivirtem Cactus gezogen wird; von der letzteren unterscheidet man die Zaccatilla, welche schon Brut erzeugt hat, von einer schwereren Sorte, die vor der Brut getödtet wurde. An der Küste der Canarischen Inseln kann man jährlich 3 bis 4 Ernten halten, wenn man die Brut in einer gesonderten Pflanzung zieht.

In Frankreich kommen im Grofshandel 4 Sorten Cochenille vor: die schwärzlich graue, *Cochenille rosette*, gilt für die beste Sorte; ihr nahestehend ist die graue canarische Cochenille; dann folgt drittens eine schwarzgraue Sorte, die sogenannte Zacatilla Nro. 2; die vierte Sorte ist die schwarze Cochenille oder Zacatilla Nro. 3. Die algerische Cochenille giebt eine mehr gelbliche Auflösung, die bei Zusatz von Alkali auch schön roth wird; ihr Färbevermögen ist etwa $^4/_5$ von dem der feinen Zacatilla.

Um den Gehalt mehrerer Cochenillesorten an Farbstoff zu prüfen, wird je 1 Gramm Cochenille gepulvert, mit 1000 Grammen Wasser und 20 Tropfen Alaunlösung eine Stunde im Wasserbade erwärmt; die mehr oder weniger tiefe Farbe der Lösung giebt, bei gleicher Nüance, den Gehalt an Farbstoff. Auch durch Färben von Wolle mit diesen Auszügen lässt sich der Gehalt an Farbe ermessen.

Meistens wird die silbergraue Cochenille für die bessere gehalten, zuweilen soll aber auch die schwärzere Sorte reich an Farbstoff seyn, in Bordeaux wird wenigstens graue Sorte künstlich durch Behandeln mit siedendem Wasser in schwarze verwandelt. Häufiger sucht man durch Bestäuben mit weifsen Pulvern, wie Kreide, Amylum, Talkpulver, Schwerspath und selbst Bleiweifs, der Cochenille ein silbergraues Ansehen zu geben. Es ist auch schon ganz gefälschte Cochenille im Handel vorgekommen, aus Erde, Sand und Glaspulver, mit ausgezogener Cochenille und Fernambuklack gefärbt.

Der Verbrauch an Cochenille ist sehr bedeutend, die Einfuhr in England ist von 300,000 Pfd. im Jahre 1830 auf $2^1/_2$ Millionen Pfund im Jahre 1850 gestiegen.

Der weifse Staub, mit welchem schon das lebende Insect bedeckt ist, zeigt sich unter dem Mikroskop aus gekrümmten Cylindern von gleichmäfsigem Durchmesser, vielleicht Excrementen, bestehend; dieser Staub lässt sich mit Aether entfernen. Beim Zerschneiden des lebenden Insects fliefst eine kleine Menge purpurrother Flüssigkeit aus, welche den Farbstoff in kleinen Körnchen um einen gröfseren farblosen Kern gruppirt enthält, und diese Gruppen schwimmen wieder in einer farblosen Flüssigkeit.

Der Farbstoff der Cochenille ist die Carminsäure (s. d. Art.), von Warren de la Rue genauer untersucht. Aufserdem ist in dem wässerigen Auszug der Cochenille eine stickstoffhaltige, krystallisirbare Substanz enthalten; um diese abzuscheiden, wird aus dem wässerigen Decoct der Cochenille die Carminsäure zuerst durch angesäuertes essigsaures Bleioxyd gefällt, die Mutterlauge sodann mit Schwefelwasserstoff behandelt, um das aufgelöste Blei zu trennen, und dann abgedampft bis zur Syrupsconsistenz; es scheidet sich dabei ein krystallinischer Körper als kreideartige Masse ab, beim Concentriren der Mutterlauge wird noch mehr davon erhalten; der Rest der Lauge trocknet zu einer weichen, nicht weiter untersuchten Masse ein, die etwa 10 bis 12 Procent der Cochenille beträgt, von der ein Theil in Alkohol, der davon bleibende Rückstand aber in Wasser löslich ist.



Digitized by Google

Der krystallinische, kreideähnliche Körper ist eine Stickstoffverbindung, ihre empirische Zusammensetzung = $C_{18} H_{11} NO_6$; sie ist löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol und Aether; Salzsäure löst sie und verdampft beim Erwärmen, ohne die Substanz zu verändern; in Salpetersäure löst sie sich unter Gasentwickelung, beim Abdampfen bilden sich lange Krystalle von einer neuen Säure; beim Erhitzen mit Salpetersäure erfolgt eine vollständige Zersetzung, oft unter Abscheidung von Kohle.

Die Substanz löst sich in Alkalien und in Ammoniak, Säuren scheiden sie aus dieser Auflösung ab. Verbindungen der Substanz konnten nicht erhalten werden.

Dem ganzen Verhalten, wie dem Ansehen nach zeigt diese Substanz grofse Aehnlichkeit mit dem Tyrosin von Liebig, dessen Zusammensetzung aber eine verschiedene, $C_{16} H_9 NO_5$, ist. *Fe.*

Cocinon, das Zersetzungsproduct des cocinsauren Kalks, s. unter Cocinsäure.

*Cocinsäure, Cocostalgsäure[1]), ist, nach Bromeis (s. Bd. II, S. 324), mit abweichenden Resultaten namentlich von Saint-Evre und Görgey untersucht worden. Saint-Evre's Cocinsäure war = $\dot{H}O . C_{22} H_{21} O_3$; Görgey erhielt eine bei 56° schmelzende Säure = $\dot{H}O . C_{30} H_{29} O_3$, welche er aber nach unvollständiger Untersuchung des Silbersalzes für ein Gemenge von Myristicinsäure ($\dot{H}O . C_{28} H_{27} O_3$) und Palmitinsäure ($\dot{H}O . C_{32} H_{31} O_3$) hielt; er zieht daher den unberechtigten Schluss, dass auch die Säure von Saint-Evre wohl ein Gemenge sey von Caprinsäure ($\dot{H}O . C_{20} H_{19} O_3$) und Laurostearinsäure ($\dot{H}O . C_{24} H_{23} O_3$). Nach einer Reihe nicht veröffentlichter älterer Versuche ist die Cocinsäure wahrscheinlich $\dot{H}O . C_{28} H_{27} O_3$ (Fehling). Gerhardt nimmt sie zu $\dot{H}O . C_{26} H_{25} O_3$. Vielleicht, dass die so sehr abweichenden Resultate darin ihren Grund haben, dass das Cocosnussfett wechselnde Arten von Talgsäure enthält.

Um reine Cocinsäure zu erhalten, wird das Cocosnussfett verseift, die Säure wiederholt aus Alkohol krystallisirt, dann mit Natron gesättigt und die alkoholische Lösung dieses Salzes mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Niederschlag getrocknet, und durch Digeriren und Auswaschen mit Aether von ölsaurem Bleioxyd befreit; das rein zurückbleibende cocinsaure Bleioxyd wird dann durch Erhitzen mit Weinsäure und Wasser zersetzt, und die abgeschiedene fette Säure nochmals aus Alkohol krystallisirt (Saint-Evre).

Die ganz geruchlose Säure krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in sternförmig gruppirten Nadeln, sie schmilzt bei 34,7°; längere Zeit im Schmelzen erhalten, giebt sie nach dem Gestehen im Vacuum eine harte, zerbrechliche Masse. Sie verflüchtigt sich nur in einem Gasstrom unzersetzt.

Das cocinsaure Aethyloxyd, $C_4 H_5 O . C_{22} H_{21} O_3$, wird durch

---

[1]) Literatur: Saint-Evre, Annal. de Chim. et de Phys. [3.] T. XX, p. 95; Annal. der Chem. und Pharm. LXIV, S. 341; Görgey, Annal. der Chem. und Pharm. LXVI, S. 308; Delffs, Annal. der Phys. und Chem. LXXXVI, S. 587; Pharm. Centralbl. 1852. S. 705.

Digitized by Google

Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt.

Das cocinsaure Silberoxyd, $AgO . C_{22}H_{21}O_3$, durch Fällung aus einer weingeistigen Lösung des Ammoniaksalzes dargestellt, schmilzt bei 55°, und löst sich leicht in Aether.

Der cocinsaure Kalk ist unlöslich in Wasser und schmilzt bei ziemlich niederer Temperatur. Der trockenen Destillation unterworfen, zersetzt er sich unter Zurücklassung von kohlensaurem Kalk mit wenig Kohle, während Cocinon, $C_{21}H_{21}O$, als blassgelbe Flüssigkeit überdestillirt, welche nicht ganz rein erhalten wurde.

Durch Destillation von neutralem cocinsauren Kalk und Umkrystallisiren des Destillats aus absolutem Alkohol hat Delffs ein festes, bei 58° erst schmelzendes Cocinon erhalten; das Cocinon soll $C_{21}H_{21}O$ seyn, oder $C_{42}H_{42}O_2$; darnach müsste also die Säure die Zusammensetzung, welche Saint-Evre ihr giebt, gehabt haben, was von Delffs nicht weiter untersucht zu seyn scheint.

*Codeïn, Formel: $C_{36}H_{21}NO_6$ (Anderson[1]). Das aus Wasser oder wasserhaltigem Aether krystallisirte Codeïn enthält 2 Aeq. Wasser.

Winkler[2]) zieht zur Darstellung desselben das Opium mit kaltem Wasser aus, fällt mit Ammoniak das Morphin, dann durch Chlorcalcium die Mekonsäure und zuletzt durch Bleiessig die entfärbenden Bestandtheile. Die vom Bleiniederschlag getrennte Flüssigkeit wird filtrirt, durch Schwefelsäure das übrige Blei gefällt, abermals filtrirt, das Filtrat mit einem Ueberschuss von Aetzkali vermischt, und die Mischung so lange mit der Luft in Berührung gelassen, bis sich kohlensaures Kali gebildet hat. Schüttelt man nun das Ganze mit Aether, so löst dieser das Codeïn. Merck[3]) fällt das Gemenge von chlorwasserstoffsaurem Morphin und Codeïn durch reines Natron, behandelt den Niederschlag mit kaltem Weingeist, sättigt die weingeistige Lösung mit Schwefelsäure, destillirt den Alkohol ab, und setzt zu dem Rückstande so lange kaltes Wasser, als noch eine Trübung erfolgt. Hierauf wird filtrirt, das Filtrat bis zur Syrupsconsistenz verdunstet und der Rückstand in einer geräumigen Flasche mit überschüssiger Kalilauge und Aether geschüttelt, welcher das Codeïn löst. Schon nach einigen Stunden scheidet sich ein grofser Theil des Codeïns aus der ätherischen Lösung aus und das noch Gelöste wird durch freiwilliges Verdunsten gewonnen. Das Codeïn wird durch Weingeist vom beigemengten Oele befreit, welches die Krystallisation sehr verhindert.

Anderson schlägt zur Entfernung des gröfsten Theiles des Salmiaks aus den Mutterlaugen, aus welchen das Morphin mittelst Ammoniak gefällt wurde, vor, die Flüssigkeit vorher zur Krystallisation abzudampfen und die ausgeschiedenen Krystalle durch Pressen von der Mutterlauge zu trennen. Nachdem man durch mehrmaliges Umkrystallisiren von Salmiak ziemlich befreite Krystalle erhalten hat, löst man dieselben in heifsem Wasser und fügt eine concentrirte Lösung von

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXXVII, S. 347; Liebig und Kopp Jahresbericht, 1850, S. 424.
[2]) Repert. f. Pharm. 44, 459.
[3]) Annal. der Pharm. 11, 279.



Digitized by Google

kaustischem Kali hinzu, wodurch das Codeïn zum Theil sogleich als eine ölige, nach und nach erhärtende Masse gefällt wird, während ein anderer Theil beim Erkalten der Lösung sich in Krystallen abscheidet. Durch Abdampfen der Mutterlauge erhält man eine weitere Krystallisation; zuletzt, nachdem dieselbe auf ein sehr geringes Volum gebracht worden ist, scheiden sich beim Erkalten eine Masse seideglänzender Nadeln von Morphin aus, welches durch die überschüssige Kalilauge in Lösnng erhalten wurde.

Die Krystalle von Codeïn, welche man auf zuletzt beschriebene Art erhält, sind stets mehr oder weniger gefärbt. Man reinigt sie durch Lösen in Chlorwasserstoffsäure, Kochen mit Thierkohle und nochmaliges Fällen mit kaustischem Kali. Zuletzt löst man dieselben, zur Trennung von jeder Spur von Morphin, in wässerigem Aether. Er muss jedoch frei von Alkohol seyn, indem bei Gegenwart desselben nach dem Verdunsten des Aethers eine syrupartige Flüssigkeit bleibt, welche nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. Nimmt man dagegen wasserfreien Aether, so löst sich das Codeïn bedeutend schwieriger und man erhält beim Verdunsten kleine Krystalle von wasserfreiem Codeïn. — Das Codeïn fällt die Oxyde des Bleies, Kupfers, Eisens, Kobalts, Nickels und anderer Metalle aus ihren Lösungen. Durch Kali wird es aus seinen Lösungen abgeschieden, wobei jedoch, wegen seiner Löslichkeit in Kalilauge, immer ein beträchtlicher Theil des Codeïns in Lösung bleibt. In Ammoniak löst es sich in demselben Maafse wie in Wasser, und wird durch dieses Fällungsmittel aus seinen Salzen niedergeschlagen; es fällt indess nicht augenblicklich, sondern setzt sich nach und nach in kleinen, durchsichtigen Krystallen ab (Anderson). Durch Einwirkung von starker Salpetersäure auf Codeïn entsteht eine gelbe, harzartige, in alkoholischen Flüssigkeiten mit rother Farbe lösliche Säure, welche noch nicht weiter untersucht ist (Anderson).

Verwandlungen des Codeïns. 1) Durch Schwefelsäure. Löst man Codeïn in einem Ueberschuss von mäfsig concentrirter Schwefelsäure und digerirt die Lösung auf dem Sandbade, so nimmt dieselbe nach und nach eine dunkele Farbe an und giebt nun mit kohlensaurem Natron einen Niederschlag, wie die Codeïnsalze dieses nicht thun. Der so erhaltene Niederschlag ist modificirtes oder amorphes Codeïn. Durch vorsichtige Regulirung der Temperatur kann dasselbe rein erhalten werden, doch ist es nicht sehr beständig. Nachdem die Behandlung einige Zeit fortgesetzt worden ist, fällt man mit kohlensaurem Natron. Der erhaltene graue Niederschlag wird gewaschen, in Alkohol gelöst und aus der Lösung mittelst Wasser wieder gefällt. So gereinigt, bildet das amorphe Codeïn ein graues Pulver, mit mehr oder weniger grünem Schein; es löst sich nicht in Wasser, mit Leichtigkeit in Alkohol und wird aus letzterer Lösung durch Aether gefällt. Bei 100° C. schmilzt dasselbe zu einer schwarzen, harzigen Masse, löst sich in Säuren mit Leichtigkeit und bildet mit denselben amorphe Salze, welche beim Verdunsten zu braunen Harzen eintrocknen. Es zeigt ganz dieselbe Zusammensetzung, wie das Codeïn (Anderson). Durch fortgesetzte Behandlung mit Schwefelsäure erhält man ein tiefgrünes Pulver, welches Schwefel enthält und in seinen Haupteigenschaften mit dem Sulfomorphid Arppe's und dem entsprechenden Sulfonarcotid von Laurent und Gerhardt übereinstimmt (Anderson).

2) Durch Alkalien. Durch Behandeln des Codeïns bei einer

Digitized by Google

mäſsigen Wärme mit Kalihydrat, Kalikalk und Natronkalk, erhielt Anderson mehrere flüchtige Basen, das Methylamin und eine neue, welche er Metacetamin oder Propylamin nennt (siehe d. Art.).

3) Durch Cyangas wird das Codeïn in eine neue Basis, das Bicyancodeïn, verwandelt. Cyangas wird, nach Anderson, von einer gesättigten, möglichst concentrirten Auflösung von Codeïn in Alkohol leicht absorbirt, indem die anfangs gelbe, dann braune Flüssigkeit nach und nach den Geruch nach Blausäure annimmt und Krystalle absetzt, welche bei fortdauerndem Einleiten von Cyangas an Menge zunehmen. Sie werden durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Alkohol und Aether gereinigt, indem man vorher, zur Entfernung von etwas unverändert gebliebenem Codeïn, von Neuem Cyangas in die Lösung leitet.

Das so erhaltene Bicyancodeïn krystallisirt in dünnen, glänzenden, sechsseitigen Blättchen; es löst sich nur schwierig in Wasser, leichter auf Zusatz von Alkohol; beim Abdampfen einer Lösung desselben wird es zersetzt, indem Krystalle von Codeïn zurückbleiben. Durch Chlorwasserstoffsäure wird es in ein krystallinisches Salz verwandelt; es tritt indessen sehr bald eine Zersetzung ein; denn auf Zusatz von Kali zur Flüssigkeit entweicht Ammoniak, und wenn das Salz 24 Stunden sich selbst überlassen bleibt, so entwickelt es Blausäure. Mit Schwefelsäure und Oxalsäure giebt das Bicyancodeïn gleichfalls schwer lösliche Verbindungen, welche sich ebenfalls, unter Entwickelung von Ammoniak und Blausäure, schnell zersetzen. Die Analyse ergab die Formel:

$$C_{40}H_{21}N_3O_6 = C_{36}H_{21}NO_6 \cdot 2C_2N.$$

### Substitutionsproducte des Codeïns.

## Nitrocodeïn.

$$\text{Formel: } C_{36}\left\{\begin{matrix}H_{20}\\ NO_4\end{matrix}\right\}NO_6 \text{ (Anderson).}$$

Nach Anderson wird zur Darstellung dieser Nitrobase eine verdünnte Salpetersäure von 1,060 specif. Gewicht in einem Kolben schwach, nicht bis zum Sieden, erhitzt und dann fein gepulvertes Codeïn zugefügt, während man das Gemisch bei gelinder Temperatur erhält, so lange, bis eine herausgenommene Probe mit Ammoniak einen Niederschlag giebt, welcher nach mehrmaligen Prüfungen nicht mehr an Menge zunimmt. Die Flüssigkeit wird dann sogleich mit Ammoniak gesättigt und schnell bewegt, worauf ein dicker Niederschlag von Nitrocodeïn entsteht. Die Einwirkung geht sehr schnell vor sich und ist in wenigen Minuten beendigt, so dass man sehr auf die Zeit Acht haben muss, um den Punkt richtig zu treffen, wo die Flüssigkeit mit Ammoniak zu sättigen ist. Entwickelung von rothen Dämpfen ist immer ein Zeichen, dass die Einwirkung zu weit gegangen und ein Theil des Codeïns in eine nicht weiter untersuchte rothe Substanz umgewandelt ist. Man thut daher wohl, die Operation zu unterbrechen, ehe die ganze Masse des Codeïns zersetzt ist.

Beim Zusatz von Ammoniak fällt das Nitrocodeïn in kleinen, silberglänzenden Blättchen mit einem Stich ins Gelbe nieder. Man reinigt dasselbe durch Lösen in Chlorwasserstoffsäure, Kochen mit Thierkohle und wiederholtes Fällen mit Ammoniak, wodurch aller Farbstoff

Digitized by Google

und das etwa vorhandene unveränderte Codeïn entfernt wird. Hierauf lässt man es aus verdünntem Alkohol oder einer Mischung von Alkohol und Aether krystallisiren.

Das Nitrocodeïn krystallisirt aus Alkohol in Form von dünnen, seideglänzenden, hellrehfarbenen Nadeln, welche sich beim Trocknen zu einer seideglänzenden Masse verfilzen. Aus einer Mischung von Alkohol und Aether erhält man es durch freiwilliges Verdunsten in gelben, seideglänzenden Krystallen, welche sich unter dem Mikroskope als vierseitige Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung erkennen lassen. Es löst sich in geringer Menge in heifsem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten in kleinen Krystallen ab; in heifsem Alkohol ist dasselbe leicht löslich und nur wenig in Aether. Bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Bei höherer Temperatur wird es plötzlich ohne Flamme zersetzt, und hinterlässt eine dichte Kohle.

Wird Nitrocodeïn im Wasserbade mit Schwefelammonium behandelt, so nimmt die Lösung, unter Abscheidung von Schwefel, nach und nach eine dunkele Farbe an. Nach beendigter Einwirkung giebt Ammoniak mit der filtrirten Flüssigkeit einen braunen, amorphen Niederschlag, welcher nach Auflösung in Chlorwasserstoffsäure und Kochen mit Thierkohle durch Fällung mit Ammoniak eine hellgelbe Basis liefert. Diese Substanz ist sehr verschieden von Nitrocodeïn, aufserordentlich löslich in Alkohol und wird daraus als amorphes Pulver abgesetzt. Nur sehr selten erhält man braune Krystalle. Anderson hat dieselbe nicht näher untersucht, ist aber der Ansicht, dass sie nach dem, was wir von den übrigen, auf gleiche Weise entstandenen Basen wissen, die Formel $C_{36}\,H_{22}\,N_2\,O_6$ besitzen und den Namen Azocodeïn erhalten müsste. — Mit Säuren bildet das Nitrocodeïn leicht lösliche, neutral reagirende Salze, aus welchen Ammoniak oder Kali die Basis als krystallinisches Pulver abscheiden.

Chlorwasserstoffsaures Nitrocodeïn. Wird, nach Anderson, erhalten durch Auflösen von Nitrocodeïn in Chlorwasserstoffsäure. Die Lösung liefert beim Eindampfen das Salz in Form einer harzigen, nicht krystallisirbaren Masse.

Oxalsaures Nitrocodeïn. Von Anderson dargestellt; krystallisirt in schönen, gelben, kurzen Prismen; leicht löslich in Wasser.

Schwefelsaures Nitrocodeïn: $C_{36}\left\{\begin{matrix}H_{20}\\N\,O_4\end{matrix}\right\}N\,O_6,\ H\,O\ .\ S\,O_3$.

Ebenfalls von Anderson dargestellt; krystallisirt in kurzen, strahlig gruppirten Nadeln, und ist leicht löslich in heifsem Wasser.

Nitrocodeïnplatinchlorid: $C_{36}\left\{\begin{matrix}H_{20}\\N\,O_4\end{matrix}\right\}N\,O_6,\ H\,Cl + Pt\,Cl_2 + 4\,H\,O$. Fällt, nach Anderson, aus der Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes auf Zusatz von Platinchlorid in Form eines gelben, in Wasser und Alkohol unlöslichen Pulvers.

## Bromcodeïn.

Formel: $C_{36}\left\{\begin{matrix}H_{20}\\Br\end{matrix}\right\}N\,O_6$. Von Anderson dargestellt. Um dasselbe zu erhalten, setzt man zu feingepulvertem Codeïn nach und nach

Digitized by Google

in kleinen Mengen Bromwasser. Die Basis wird rasch gelöst und die Mischung nimmt eine eigenthümliche, charakteristisch rothe Farbe an. Sobald sich die ganze Menge des Codeïns gelöst hat, fällt man durch Ammoniak alles Bromcodeïn in Form eines silberweifsen, noch etwas unverändertes Codeïn enthaltenden Pulvers. Durch mehrmaliges Waschen mit kaltem Wasser, Lösen in Chlorwasserstoffsäure und Fällen mit Ammoniak erhält man es zuletzt, aus Alkohol krystallisirt, rein.

Es ist in kaltem Wasser kaum löslich, etwas mehr in heifsem und scheidet sich aus letzterem beim Erkalten in kleinen, zweiflächig zugeschärften Prismen ab. In Alkohol löst es sich leicht, besonders in heifsem, und lässt sich am besten aus einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Wasser krystallisirt erhalten. Diese Krystalle sind stets nur klein, aber blendend weifs. In Aether ist es kaum löslich. In der Hitze schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, welche etwas über ihrem Schmelzpunkt zersetzt wird Das Bromcodeïn löst sich in kalter Schwefelsäure und wird beim Erhitzen mit derselben dunkel gefärbt. Von Salpetersäure wird es weniger angegriffen als Codeïn selbst. Es verbinbet sich, unter noch nicht ermittelten Umständen, bald mit 1 Aeq. (2,32 Proc.), bald mit 3 Aeq. (6,69 Proc.) Wasser.

**Bromwasserstoffsaures Bromcodeïn:** $C_{36}\left\{\begin{matrix}H_{20}\\Br\end{matrix}\right\} NO_6,\ HBr + 2\,HO$. Dieses Salz sind die bei der Bereitung des Bromcodeïns erwähnten Krystalle; es löst sich wenig in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser und wird aus letzterem in Form von kleinen, prismatischen Krystallen abgesetzt (Anderson).

**Chlorwasserstoffsaures Bromcodeïn.** Krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, denen des chlorwasserstoffsauren Codeïns sehr ähnlich (Anderson).

**Bromcodeïnplatinchlorid:** $C_{36}\left\{\begin{matrix}H_{20}\\Br\end{matrix}\right\} NO_6, HCl + PtCl_2$. Ist ein blassgelbes, in Wasser und Alkohol lösliches Pulver. Von Anderson dargestellt.

## Tribromcodeïn.

Formel: $C_{36}\left\{\begin{matrix}H_{18}\\Br_3\end{matrix}\right\} NO_6$. Von Anderson dargestellt. Bei längerer Einwirkung von überschüssigem Bromwasser auf Bromcodeïn entsteht ein hellgelber, zuletzt bleibender Niederschlag von bromwasserstoffsaurem Tribromcodeïn, aus welchem man, nach dem Waschen mit Wasser, Auflösen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Fällen mit Ammoniak die Basis abscheidet. Sie wird durch Auflösen in Alkohol und Zusatz von Wasser als ein amorphes, nach dem Trocknen graues Pulver erhalten, welches sich nicht in Wasser und Aether, aber leicht in Alkohol löst Bei der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure scheint sie eine theilweise Zersetzung zu erleiden. Beim Erhitzen auf Platinblech wird das Tribromcodeïn braun; bei seinem Schmelzpunkt zersetzt es sich vollkommen, wobei eine sehr schwer verbrennliche Kohle zurückbleibt. — Es ist nur eine sehr schwache Base; die Salze derselben sind sämmtlich in Wasser wenig löslich und amorph.

**Bromwasserstoffsaures Tribromcodeïn:** $2\left(C_{36}\left\{\begin{matrix}H_{18}\\Br_3\end{matrix}\right\}NO_6\right)$,

Digitized by Google

3 HBr. Dieses Salz setzt sich bei der Bereitung des Tribromcodeïns ab als ein glänzend gelbes Pulver, welches vollkommen amorph und in kaltem Wasser nur wenig löslich ist; beim Erwärmen löst es sich in gröfserer Menge (Anderson).

Chlorwasserstoffsaures Tribromcodeïn. Wird durch Lösen der Basis in heifser, verdünnter Chlorwasserstoffsäure erhalten und setzt sich beim Erkalten als ein amorphes Pulver ab (Anderson).

Tribromcodeïnplatinchlorid: $C_{36}\left\{\begin{matrix}H_{18}\\Br_3\end{matrix}\right\}NO_6, H\text{Cl} + Pt\text{Cl}_2$.

Wird, nach Anderson, aus der chlorwasserstoffsauren Lösung von Tribromcodeïn durch Platinchlorid in Form eines braungelben, in Wasser und Alkohol löslichen Pulvers erhalten.

## Chlorcodeïn.

Formel: $C_{36}\left\{\begin{matrix}H_{20}\\Cl\end{matrix}\right\}NO_6$. Nach Anderson erhält man durch Behandeln von Codeïn in wässeriger Auflösung mit Chlor eine tiefbraune, fast schwarze Flüssigkeit, aus welcher durch Ammoniak eine amorphe, harzartige Base gefällt wird. Besser gelingt die Darstellung des Chlorcodeïns durch Anwendung von chlorsaurem Kali. Man setzt zu einer auf 60 bis 70° C. erwärmten Auflösung von Codeïn in verdünnter Chlorwasserstoffsäure nach und nach chlorsaures Kali, bis in der Lösung durch Ammoniak ein Niederschlag entsteht, worauf man überschüssiges Ammoniak zusetzt; das Chlorcodeïn wird alsdann als krystallinisches, gewöhnlich etwas gelblich gefärbtes Pulver gefällt. Das gute Gelingen dieser Darstellung erfordert dieselbe Vorsicht, wie die Bereitung von Nitrocodeïn. Von einer geringen Menge unzersetzten Codeïns befreit man dasselbe durch Lösen in Chlorwasserstoffsäure, Kochen mit Thierkohle, Fällen mit Ammoniak und Krystallisiren aus einer heifsen, weingeistigen Lösung.

In seinen allgemeinen Eigenschaften hat das Chlorcodeïn so grofse Aehnlichkeit mit dem Bromcodeïn, dass man beide leicht mit einander verwechseln kann. Es löst sich in heifsem Wasser nur wenig und setzt sich daraus beim Erkalten in kleinen Prismen ab, welche, wie es scheint, mit den Krystallen des Bromcodeïns isomorph sind. Starker Alkohol löst dasselbe, namentlich in der Wärme, mit Leichtigkeit, Aether dagegen nur wenig; von Schwefelsäure wird es in der Kälte ohne Veränderung gelöst. Beim Erhitzen tritt Schwärzung ein. Beim Kochen mit Salpetersäure löst es sich unter Zersetzung; dabei entwickeln sich rothe Dämpfe neben eigenthümlichen, sehr stechend riechenden Gasen. Die krystallisirte Basis enthält 3 Aeq. (7,48 Proc.) Wasser, welche bei 100° C. fortgehen.

Chlorwasserstoffsaures Chlorcodeïn. Krystallisirt in concentrisch gruppirten, in Wasser leicht löslichen Nadeln.

Schwefelsaures Chlorcodeïn. Setzt sich aus der heifs gesättigten Lösung in sternförmig gruppirten, kurzen Prismen ab, welche sich leicht in Alkohol und Wasser lösen. Das Salz enthält 4 Aeq. Wasser.

Chlorcodeïnplatinchlorid. Wird als ein gelber, in Wasser kaum löslicher Niederschlag erhalten.

Durch Einwirkung des Jods auf Codeïn erhielt Anderson eine

Digitized by Google

prächtig krystallisirte Verbindung, welche in durchfallendem Lichte rubinroth, im reflectirten tief violett ist und einen diamantähnlichen, fast metallischen Glanz besitzt. Er bezeichnet dieselbe als Trijodcodeïn, hat sie jedoch noch nicht genauer untersucht. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser und Aether, aber löslich in Alkohol mit rothbrauner Farbe; von concentrirter Schwefelsäure wird die Verbindung beim Erwärmen mit tiefbrauner Farbe aufgelöst; Salpetersäure greift sie nur langsam an; kochende Kalilauge nimmt das Jod auf, unter Zurücklassung von Codeïn. *Gr.*

Codeïnsalze. Chlorwasserstoffsaures Codeïn, $C_{36}H_{21}NO_6, HCl + 4HO$. Wird erhalten durch Sättigen von heifser, verdünnter Chlorwasserstoffsäure mit Codeïn. War die Lösung concentrirt, so erstarrt sie beim Erkalten beinahe vollständig; aus verdünnteren Lösungen setzt sich das Salz in sternförmig gruppirten, kurzen Nadeln ab, welche sich unter dem Mikroskope als vierseitige Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung zu erkennen geben. Löslich in 20 Thln. Wasser von 15,5° C., viel mehr in siedendem. Das Codeïn wird aus der kalt gesättigten Lösung durch Kali sogleich gefällt; Ammoniak giebt keinen Niederschlag, aber nach einiger Zeit scheiden sich farblose Krystalle aus. Bei 100° C. entweicht 1 Aeq. Wasser, die übrigen 3 Aeq. gehen erst bei 121° C. fort, wobei das Salz zugleich Säure verliert und alkalische Reaction annimmt.

Jodwasserstoffsaures Codeïn: $C_{36}H_{21}NO_6, HI + 2HO$. Man erhält dasselbe durch Auflösen von Codeïn in heifser Jodwasserstoffsäure; beim Erkalten der Lösung scheidet es sich in langen, glänzenden Nadeln ab, welche sich ziemlich schwer in kaltem, leichter dagegen in siedendem Wasser lösen. Die concentrirte Lösung wird durch Ammoniak nach einiger Zeit gefällt. Verliert bei 100° C. kein Wasser.

Oxalsaures Codeïn: $C_{36}H_{21}NO_6, HO . C_2O_3 + 3HO$. Setzt sich beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung in kurzen Prismen und bisweilen in Schuppen ab. Löslich in 30 Thln. Wasser bei 15,5° C. und ungefähr in der Hälfte seines Gewichts bei 100° C. Es verliert bei 100° C. sein Krystallwasser, bräunt sich bei 121° C. und wird bei noch höherer Temperatur gänzlich zersetzt.

Phosphorsaures Codeïn: $C_{36}H_{21}NO_6, HO; 2HO . PO_5 + 3HO$. Beim Sättigen von dreibasischer Phosphorsäure mit Codeïn erhalten. Die Lösung krystallisirt, auch nach starkem Eindampfen, für sich nicht; erst auf Zusatz von starkem Alkohol scheidet sich das Salz in schönen Schuppen oder kurzen Prismen ab. Löst sich leicht in Wasser und kann daraus nicht krystallisirt erhalten werden; bei 100° C. verliert es sein Krystallwasser.

Salpetersaures Codeïn: $C_{36}H_{21}NO_6, HO . NO_5$. Wird erhalten, indem man, unter sorgfältiger Vermeidung eines Ueberschusses, Salpetersäure von 1,060 specif. Gewicht zu gepulvertem Codeïn fügt. Löst sich leicht in kochendem Wasser und setzt sich beim Erkalten in kleinen prismatischen Krystallen ab. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es und giebt beim Erkalten eine braune, harzartige Masse; bei einer höheren Temperatur wird es schnell zersetzt und hinterlässt eine compacte, schwer verbrennliche Kohle.

Schwefelcyanwasserstoffsaures Codeïn: $C_{36}H_{21}NO_6$,

Digitized by Google

$H C_2 NS_2 + HO$. Entsteht beim Mischen einer Lösung von chlorwasserstoffsaurem Codeïn mit einer Lösung von Schwefelcyankalium in Form von schönen, sternförmig gruppirten Nadeln. Schmilzt bei 100° C. und verliert dabei sein Krystallwasser.

Schwefelsaures Codeïn: $C_{36} H_{21} NO_6, HO . SO_3 + 5 HO$. Krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, oder beim freiwilligen Verdunsten in glatten, vierseitigen Prismen; löst sich in 30 Thln. kaltem Wasser und sehr leicht in der Wärme. Verliert bei 100° C. sein Krystallwasser.

Ueberchlorsaures Codeïn. Durch Sättigen von reinem Codeïn mit wässeriger Ueberchlorsäure erhalten. Es bildet seideglänzende, büschelförmig vereinigte Krystallnadeln, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und explodirt beim Erhitzen (Bödecker).

Codeïnplatinchlorid: $C_{36} H_{21} NO_6, HCl + PtCl_2 + 4 HO$. Entsteht beim Versetzen einer mäfsig concentrirten Lösung von chlorwasserstoffsaurem Codeïn mit einer Lösung von Platinchlorid als ein blassgelber, pulveriger Niederschlag, welcher nach und nach dunkler und krystallinisch wird; löslich in heifsem Wasser, unter theilweiser Zersetzung, besonders bei überschüssigem Platinchlorid. Das lufttrockene Salz verliert bei 100° C. 3 Aeq. Wasser, das vierte bei 121° unter theilweiser Zersetzung.

Das Codeïn liefert noch eine Menge krystallisirbarer Salze; das chromsaure Salz wird mit Leichtigkeit in schönen, gelben Nadeln erhalten. Mit Quecksilberchlorid bildet das Codeïn einen weifsen Niederschlag, welcher in Wasser und Alkohol löslich ist und sich aus der heifsen Lösung beim Erkalten in sternförmig gruppirten Krystallen abscheidet. Mit Palladiumchlorür erhält man einen gelben Niederschlag, der beim Kochen, unter Abscheidung von Palladium zersetzt wird. Weinsaures und cyanwasserstoffsaures Codeïn sind nicht krystallisirbar.

*Gr.*

Collodium, von *κολλώδης*, klebrig. Mit diesem Namen hat man, wegen ihrer Klebkraft, eine Auflösung von Schiefsbaumwolle in Aether belegt (vergl. den Art. Schiefsbaumwolle). Man erhält sie, indem man 1 Thl. Schiefsbaumwolle mit 16 Thln. Schwefeläther einige Minuten in einer verschliefsbaren Flasche schüttelt, dann 1 Thl. absoluten Alkohol hinzufügt und das Schütteln so lange fortsetzt, bis Alles in einen farblosen, klaren Syrup verwandelt ist. Lassaigne schreibt vor, 16 Thle. Schiefsbaumwolle mit 429 Thln. Aether zu schütteln, und wenn man so eine Gallerte erhalten hat, noch 286 Thle. Aether hinzuzuthun. Malgaigne nimmt auf 8 Thle. Schiefsbaumwolle 125 Thle. Aether und 8 Thle. Alkohol. Etwa ungelöst gebliebene Substanz lässt man absetzen.

Das Collodium stellt eine farblose, klare Flüssigkeit dar von der Consistenz des Gummi- oder Traganth-Schleims. Der Aether verdunstet mit Leichtigkeit von derselben und hinterlässt einen weifsen, durchscheinenden Rückstand, der weder bei + 100°, noch durch starkes Reiben, Drücken oder Stofsen explodirt. Von Wasser und Alkohol wird er nicht angegriffen, nur in Aether löst er sich auf. Dieser beim Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand besitzt eine aufserordentliche Klebkraft, und darauf beruht die Anwendung des Collodiums in der Chirurgie und Technik. Wunden, mit Collodium bestrichen, erhalten nicht nur alsbald eine dichte Bedeckung, sondern da es sich

Digitized by Google

beim Verdunsten des Aethers etwas zusammenzieht, so werden auch die Wundränder zusammengehalten, wie wenn sie genäht wären. Zum Verbinden von Wunden benutzt man auch Zeug, welches mit Collodium getränkt ist. Soubeiran hat Zeuge durch Ueberstreichen mit Collodium wasserdicht gemacht. Sie bleiben dabei vollkommen biegsam. Zum Ueberziehen von Landkarten und dergl. eignet sich das Collodium gleichfalls. Nach Gruel kann man sich sehr schön mit Interferenzfarben schillernde Ballons von Collodiumhaut bereiten, wenn man dasselbe in einen kurzhalsigen Kolben giefst, alle Wände damit gehörig benetzt und das Ueberflüssige wieder ausfliefsen lässt. Dann treibt man den Aether durch einen Luftstrom aus dem Kolben und zieht den auf dem Glase gebildeten Ueberzug, welcher sich leicht ablöst, mit Vorsicht heraus.

Unter dem Namen *Collodium cantharidale* hat Ilisch ein Präparat statt des Blasenpflasters in Anwendung gebracht, welches man durch Auflösen von 24 Gran Schiefsbaumwolle in 2 Unzen eines mit 16 Thln. Schwefeläther und 3 Thln. Essigäther aus 16 Thln. Canthäridenpulver bereiteten Auszugs erhält. *Wp.*

***Colocynthin** (vergl. Bd. II, S. 332). Lebourdais hat zu den bis jetzt gebräuchlichen Darstellungsmethoden des Coloquintenbitters noch die folgende hinzugefügt: Ein mit essigsaurem Bleioxyd ausgefällter Coloquintenaufguss wird mit Thierkohle behandelt, welche daraus sowohl den Farbstoff als das bittere Princip aufnimmt. Lässt man alsdann auf die Kohle so lange einen Strahl Wasser fliefsen, als dieses noch einen bitteren Geschmack annimmt, so wird blofs das Colocynthin wieder ausgewaschen, der Farbstoff bleibt in der Kohle zurück. Dem durchgelaufenen Wasser entzieht man nun jenes aufs Neue mit Kohle und kocht diese mit Weingeist aus, welcher das Colocynthin beim Erkalten in kleinen, warzenförmigen Gruppen absetzt. *Wp.*

***Columbin** (vgl. Bd. II, S. 535). Zusammensetzung: $C_{42}H_{22}O_{14}$ (Bödecker).

Nach Bödecker[1]) ist das nach Wittstock's Angaben bereitete Columbin nicht ganz frei von Fett. Rein wird es auf folgende Art erhalten: Man bereitet sich ein Extract der Columbowurzel mit Weingeist von 75 Proc., trocknet dasselbe möglichst aus und löst es in Wasser. Diese Auflösung schüttelt man zu wiederholten Malen mit einem ihr gleichen Volum Aether, nimmt mit dem Heber ab, filtrirt und destillirt den gröfsten Theil desselben. Das Columbin krystallisirt bald aus und hinterlässt eine ölige Mutterlauge, welche man abgiefst. Zu weiterer Reinigung spült man das noch gelb gefärbte Columbin mit kaltem Aether ab, presst es zwischen Fliefspapier und löst es in kochendem, absolutem Aether auf. Nachdem diese Auflösung bis auf ein Viertel ihres Volums destillirt worden ist, scheidet sich das Columbin gröfstentheils vollkommen weifs ab, während das Fett mit dem Reste des Columbins im Aether gelöst bleibt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren erhält man es endlich ganz frei von Fett, was man daran erkennt, dass eine Auflösung in Essigsäure keine Oeltröpfchen mehr ausscheidet.

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXIX, S. 37.

Digitized by Google

Es gelang Bödecker nicht, Verbindungen des Columbins darzustellen. Metallsalze werden nicht davon gefällt. Mit Kalilauge erhitzt, löst es sich unverändert auf, wenn Wasser genug vorhanden ist. Im anderen Falle wird es in eine braune, huminähnliche Substanz verwandelt, welche sich durch Säuren abscheiden lässt.

Die Columbowurzel enthält aufser dem Columbin auch Berberin, gebunden an eine eigenthümliche Säure, die Columbosäure. Bödecker hat es wahrscheinlich gemacht, dass das Alkaloïd, wie die Säure, aus dem Columbin durch Zutritt von Ammoniak gebildet werden. *Wp.*

Columbosäure, eine eigenthümliche Säure, von Bödecker aus der Columbowurzel dargestellt [1]). Zusammemsetzung: $C_{42}H_{23}O_{12}$ (bei + 115° getrocknet).

Man gewinnt die Columbosäure auf folgende Art: Die trübe, wässerige Auflösung des mit Weingeist bereiteten trockenen Extracts der Columbowurzel, oder ein Auszug desselben mit Kalkwasser giebt auf Zusatz von Säuren zuerst einen amorphen, mehr oder weniger rein gelb gefärbten Niederschlag. Späterhin scheiden sich Verbindungen des gleichfalls in der Wurzel enthaltenen Alkaloïds, des Berberins, aus. Jener Niederschlag wird nun, um eine Beimischung des letzteren zu entfernen, mit Wasser gewaschen und darauf mit kochendem Aether behandelt, welcher Columbin daraus aufnimmt. Dann löst man ihn in verdünnter Kalilauge auf und leitet Kohlensäure hinein, welche Flocken einer dunkelbraunen Substanz niederschlägt. Man filtrirt und setzt Salzsäure in geringem Ueberschusse hinzu, wodurch ein starker weifser Niederschlag entsteht, der sich beim Auswaschen auf dem Filter in ein blass strohgelbes, amorphes Pulver verwandelt; dies ist die Columbosäure. Sie reagirt auf feuchtes Lackmuspapier stark sauer, schmeckt aber bitter. In kaltem Aether und in Wasser ist sie fast gar nicht löslich, leichter in Essigsäure, am besten in Alkohol. Die Auflösung ist hellgelb. Kalte Salpetersäure wirkt nicht darauf, concentrirte Schwefelsäure scheint sie ohne Zersetzung aufzulösen, indem Wasser einen Niederschlag mit den ursprünglichen Eigenschaften der Säure in der Auflösung hervorbringt. Verdünnte Kalilauge löst die Substanz leicht mit hell bräunlichgelber Färbung. Die alkoholische Auflösung giebt mit essigsaurem Kupferoxyd keinen Niederschlag, aber von essigsaurem Bleioxyd wird sie stark gefällt. *Wp.*

*Coniin [2]). Zusammensetzung nach Gerhardt = $C_{16}H_{15}N$, nach Blyth = $C_{17}H_{17}N$. Nach R. Wagner lässt sich das Coniin, wenn man von der Gerhardt'schen Formel $C_{16}H_{15}N$ und der von Blyth beobachteten Bildung von Buttersäure ausgeht, als Dibutyrilamin: $C_8H_7, C_8H_7 . HN = \left.\begin{matrix} H \\ C_8H_7 \\ C_8H_7 \end{matrix}\right\} N$ betrachten.

Zur Darstellung des Coniins aus den Früchten von *Conium maculatum* verfährt man, nach Barruel, auf folgende Art: man extrahirt die fein gepulverten Saamen in einem Verdrängungsapparat mit dem

---

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLIX, S. 37.

[2]) Jahresber. von Liebig und Kopp f. 1849. S. 387; f. 1850. S. 439; f. 1852. S. 580; Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXX, S. 78.

Digitized by Google

vierfachen Gewichte 33grädigen Alkohols, destillirt sodann letzteren im Wasserbade bis auf $^1/_8$ ab (wobei sich eine merkliche Quantität Coniin mit verflüchtigt) und behandelt die zurückbleibende ölartige, sowie auch die untere wässerige Schicht mit dem gleichen Gewichte Kalihydrat, welches in $1^1/_2$ Thln. Wasser gelöst ist. Schüttelt man das alkalische Gemenge drei- bis viermal mit Aether, so scheidet sich das Coniin daraus ab; der decantirte Aether wird mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und nach 48stündigem Stehen aus dem abgeschiedenen Aether durch Verdunstung das unreine Coniin gewonnen, welches ungefähr 4 Proc. des Saamens ausmacht. Die alkalische Flüssigkeit, woraus das Coniin durch Aether abgeschieden wurde, entwickelt, wenn dieselbe mit Schwefelsäure angesäuert wird, beim Verdampfen eine deutlich nach Sellerie riechende Substanz.

Das rohe, in der Mischung seiner Bestandtheile, wie es scheint wechselnde Coniin hat nach der Entwässerung durch Kalihydrat keinen constanten Siedepunkt; die grösste Menge der Base destillirt bei 168° — 170° über, eine höhere Temperatur scheint eine Zersetzung derselben zu bedingen. Nach Blyth liegt daher der Siedepunkt des Coniins zwischen 168° und 171°, während derselbe, nach Geiger, bei 150°, nach Christison bei 188° und nach Ortigosa bei 212° liegt.

Das frisch destillirte Coniin ist ein durchsichtiges, farbloses Oel von 0,878 specif. Gewicht. Es ist bei jeder Temperatur flüchtig; sein Geruch ist äufserst durchdringend und widrig und haftet sehr lange; bringt man einen Tropfen des Oels mit der Haut in Berührung, so verbreitet dasselbe beim Erwärmen noch Tage lang einen starken Geruch nach Mäusen. Mit den Dämpfen von Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure bildet das Coniin dichte weifse Nebel. Es löst sich vollständig auf in Alkohol, Aether, Aceton und Oelen, aber nur in geringer Menge in Schwefelkohlenstoff. Die alkalische Reaction der wasserhaltigen Base ist nicht dauernd; die braune Färbung von Curcuma verschwindet beim Erwärmen sogleich, gebläutes Lackmuspapier röthet sich allmälig wieder. Eiweifs wird von Coniin rasch coagulirt; Schwefel löst sich darin sehr leicht zu einer dunkelorangegelben Flüssigkeit, aus welcher sich derselbe beim Verdampfen in Krystallen abscheidet. Auf Phosphor scheint das Coniin keine Einwirkung auszuüben. Das Coniin ist eine stärkere Basis als die Metalloxyde der Schwefelwasserstoff- und Schwefelammonium-Gruppe, so dass es Kupfer-, Blei-, Zinkoxyd, Manganoxydul, Eisenoxydul und Thonerde aus ihren Salzen abscheidet, auf die alkalischen Erden aber ohne Wirkung ist. Aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd fällt es Silberoxyd, welches im Ueberschuss von Coniin sehr leicht löslich ist. Chlorsilber löst sich in Coniin ebenso leicht wie in Ammoniak und wird aus dieser Lösung durch Salpetersäure wieder gefällt (Blyth).

Verwandlungen des Coniins. 1) Chlor, Brom und Jod zersetzen das Coniin sehr rasch. Das Zusammenbringen von Coniin mit Chlorgas ist von der Bildung dichter weifser Nebel begleitet, welche einen entfernten Geruch nach Citronen zeigen. Bei fortgesetztem Einleiten des Gases nimmt die Flüssigkeit, unter gleichzeitiger, bedeutender Temperaturerhöhung, eine blutrothe Farbe an, wird darauf wieder farblos und allmälig dicker, bis zuletzt die Entwickelung der weifsen Dämpfe aufhört und sich die ganze Menge des Oels in eine weifse, krystallinische Masse verwandelt hat. Diese Verbindung

Digitized by Google

ist sehr flüchtig, löst sich in Alkohol und Aether und lässt sich aus der Lösung wieder krystallisirt erhalten. Auch in Wasser ist dieselbe leicht löslich und zeigt an der Oberfläche desselben eine heftig drehende Bewegung. — Brom, in sehr bedeutendem Ueberschuss zu reinem Coniin gesetzt, verwandelt dasselbe in eine gummiartige Masse; lässt man dagegen Brom auf das unter 168° destillirte Oel einwirken, so resultirt eine blutrothe Flüssigkeit. Lässt man eine Mischung von Brom mit Coniin, welches zwischen 98° — 132° überdestillirt wurde, 24 Stunden über Schwefelsäure im luftleeren Raume stehen, so wird eine durch überschüssiges Brom dunkel gefärbte Masse erhalten, aus deren wässeriger Lösung, nachdem dieselbe kurze Zeit mit Thierkohle gekocht wurde, sich bei hinlänglicher Concentration durchsichtige, farblose Krystalle abscheiden, welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen und bei 100° schmelzen. Blyth giebt für diese Verbindung die Formel $C_{17}H_{17}BrN$. — Eine alkoholische Lösung von Jod liefert mit Coniin einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist, aus welchen Lösungen die Verbindung in farblosen Krystallen anschiefst. — 2) Durch Sauerstoff. Eins der gewöhnlichsten Zersetzungsproducte durch oxydirende Mittel ist die Buttersäure; sie bildet sich schon beim blofsen Abdampfen der Bromverbindung mit einem Ueberschusse von Brom im Vacuum, ferner beim Verdampfen des schwefelsauren Coniins bis zur Syrupsconsistenz, sowie auch bei der Destillation von Coniin mit starker Salpetersäure oder Chromsäure. Blyth erklärt die Bildung derselben nach der Gleichung: $C_{17}H_{17}N + 8O = 2C_8H_7O_3 + H_3N + CO_2$, oder nach der Gerhardt'schen Formel: $C_{16}H_{15}N + 4HO + 4O = 2C_8H_8O_4 + H_3N$, in welchem letzteren Falle die Kohlensäureentwickelung unwesentlich wäre. — Das durch Einwirkung von Sauerstoffgas auf Coniin oder bei der Destillation des letzteren unter Luftzutritt sich bildende bittere Harz besitzt im reinen Zustande die Farbe von Ziegelmehl und ist von gallertartiger Consistenz. Es brennt mit rufsender Flamme und verbreitet dabei den Geruch von Buttersäure. Das Harz löst sich schwierig in Wasser und Aether, leicht dagegen in Alkohol. Diese Substanz scheint schwach basische Eigenschaften zu besitzen, enthält Stickstoff, scheinbar in derselben Menge wie Coniin und bildet daher möglicher Weise ein Mittelglied zwischen Coniin und dem gewöhnlichsten Zersetzungsproducte derselben, der Buttersäure. — 3) Durch Platinchlorid. Das Endproduct der Einwirkung von Platinchlorid auf Coniin ist, wie dies bei mehreren und vielleicht bei allen Alkaloiden der Fall ist, Ammoniumplatinchlorür (Blyth).

Coniin-Quecksilberchlorid: $C_{17}H_{17}N + 4HgCl$ (Blyth). Diese Verbindung entsteht beim Vermischen einer wässerigen Lösung von Quecksilberchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Coniin; sie scheidet sich als ein schwach citrongelbes Pulver ab, ist unlöslich in Wasser und Aether und nur wenig löslich in Alkohol. Sie zersetzt sich mit der gröfsten Leichtigkeit (Blyth).

Schwefelsaures Coniin. Wird durch Sättigen von Coniin mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Die Lösung nimmt beim Verdunsten eine bräunliche Farbe an und hinterlässt eine dicke, gummiartige Masse mit Spuren von Krystallisation. Auf Zusatz von Kalilauge scheidet sich das Coniin wieder aus. Wird das Abdampfen zu weit fortgesetzt, so tritt Zersetzung ein. *Gr.*

Digitized by Google

**Copalin** oder **fossilen Copal** hat man ein in den Schichten des blauen Thones der Highgate-Hills bei London gefundenes, in unregelmäſsig rundlichen Stücken vorkommendes Harz genannt. Es ist harzglänzend, durchsichtig, gelblich braun; beim Erhitzen schmilzt es, verbreitet einen harzigen, aromatischen Geruch, entzündet sich und verbrennt, ohne Asche zu hinterlassen. Es wird von dem Messer leicht geritzt und besitzt ein specif. Gewicht von 1,046. Von Kalilauge wird es nicht aufgelöst. Nach seinem Fundort hat man es auch Highgate-Resin genannt. Manche Mineralogen zählen es zu dem Retinit. **Kenngott** erhielt aus Ostindien ein als fossilen Copal bezeichnetes Harz, welches in seinen Eigenschaften mit dem von Highgate völlig übereinstimmte und ein specif. Gewicht von 1,053 hatte; es enthielt Einschlüsse von alpenartigen Pflanzen und Insecten. Nach einer Analyse von **Duflos** enthielt es 85,73 Proc. Kohlenstoff, 11,50 Proc. Wasserstoff und 2,77 Proc. Sauerstoff. Fälschlicher Weise wird auch bisweilen das Harz der Copalbäume, welches herabflieſst und sich an der Wurzel in der Erde ansammelt, **fossiler Copal** genannt. *V.*

**Copula, Paarling** s. gepaarte Verbindungen Bd. III, S. 439.

***Corianderöl** (s. Bd. II, S. 368). Das durch Destillation der Samen von *Coriandrum sativum* mit Wasser erhaltene ätherische Oel ist von **Kawalier** untersucht worden. Eine Portion Oel gab ihm die Zusammensetzung $C_{10}H_9O$, das ist die Zusammensetzung des Borneocamphers, oder eines Hydrats von Terpentinöl ($C_{10}H_8$), oder von einem isomeren Kohlenwasserstoff.

Das Corianderöl ist blassgelblich bis fast farblos; es zeigt, sehr concentrirt, den Geruch und Geschmack des Samens; in sehr verdünntem Zustande ist sein Geruch dem des Pomeranzenblüthenöls etwas ähnlich. Das Oel hat ein specif. Gewicht von 0,871 bei 14°, es siedet bei 150°.

Unter Abkühlung mit Salzsäuregas behandelt, bildet sich eine salzsäurehaltige Verbindung: $(C_{40}H_{32}) + 2HCl + HO$ oder $C_{40}H_{33}O + 2HCl$.

Wiederholt mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt, wird dem Oel Wasser entzogen, und es destillirt ein gelblich gefärbtes, widrig riechendes Oel über, welches die Zusammensetzung $C_{10}H_8$, wie das Terpentinöl, hat.

Eine andere Portion Corianderöl, welches fast alle Eigenschaften des vorigen zeigte, enthielt weniger Wasserstoff und Sauerstoff; seine Zusammensetzung lässt sich durch die Formel $C_{80}H_{66}O_2$ oder $C_{80}H_{64} + 2HO$ ausdrücken. Es scheint danach, dass sich hier der dem Terpentinöl isomere Kohlenwasserstoff ($C_{10}H_8$) mit verschiedenen Mengen Wasser verbinden kann (**Kawalier** [1]). *Fe.*

**Cornovin** ist der Name eines eigenthümlichen Harzes, welches **Trommsdorf** [2]) aus der Rinde eines in Ostindien *Coroa* oder *Cornova* genannten Baumes dargestellt hat. Es ist braungelb, von öli-

[1]) Sitzungsbericht der k. k. Acad. der Wissenschaften IX, S. 318.
[2]) Trommsdorf's N. J. XXI. 2, 116.

Digitized by Google

ger Consistenz, geruchlos; schmeckt kratzend bitter und reagirt sauer. In absolutem Alkohol und Aether ist es leicht löslich, nicht aber in Oelen. *Wp.*

*Corydalin. Zu den schon bekannten Darstellungsmethoden des Corydalins (Bd. II, S. 370) hat Ruickoldt noch eine andere hinzugefügt [1]). Sie besteht in Folgendem: Die gröblich zerstofsene *Radix aristolochiae cavae* wird wiederholt mit kaltem Wasser ausgezogen, welches ein Procent Salzsäure enthält. Die vereinigten Auszüge lässt man eine Zeitlang mit Kalkhydrat in Berührung, filtrirt dann und versetzt das Filtrat mit kohlensaurem Natron, wodurch noch ein geringer, grünlichweifser Niederschlag entsteht. Sowohl dieser, als der Kalkniederschlag geben, nach dem sie getrocknet worden sind, an heifsen Alkohol Corydalin ab, welches beim Verdunsten desselben als grünlichbraune, spröde Masse zurückbleibt. Diese wird dadurch gereinigt, dass man sie in verdünnter Salzsäure löst, mit kohlensaurem Natron fällt und den Niederschlag nochmals mit Alkohol behandelt. Beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt das Corydalin als schmutziggrüne, etwas spröde, undurchsichtige Masse.

Der mit Kalkhydrat und kohlensaurem Natron gefällte Auszug der Wurzel enthält noch Corydalin, da Gerbsäure einen starken Niederschlag darin hervorbringt. Man versetzt ihn deshalb mit Salzsäure und dampft auf ein geringeres Volum ab. Dabei scheidet sich eine grünliche, harzartige Masse ab, welche man abfiltrirt. Das Filtrat setzt nach einigen Tagen Krystalle ab, die sich in heifsem Alkohol gröfstentheils zu einer röthlichgrünen Flüssigkeit lösen, aus welcher beim Erkalten salzsaures Corydalin anschiefst. Beim weitern Verdunsten der alkoholischen Mutterlauge erhält man wiederum Krystalle, die aber von der ersten verschieden sind. Das obenerwähnte Harz scheint ein zum Theil zersetztes Corydalin zu seyn. Es löst sich in verdünnter Salzsäure, mit Hinterlassung eines schwarzen, krümlichen Körpers. Die Auflösung wird von Wasser vorübergehend schwarz getrübt; mit kohlensaurem Natron giebt sie einen Niederschlag von Corydalin, welches auf die oben angegebene Weise mit Alkohol zu reinigen ist.

Am einfachsten erhält man das Corydalin durch Fällen des mit salzsaurem Wasser bereiteten Auszugs der *Radix aristoloch. cavae* mit kohlensaurem Natron und Behandlung des Niederschlags mit Alkohol, bei dessen allmäliger Verdunstung das Corydalin zuweilen in Krystallen anschiefst.

Nach Ruickoldt's Analyse hat das Corydalin folgende Zusammensetzung: $C_{43}H_{27}NO_{18}$. Atomgewicht = 606,2386. (Vergleiche die Analyse von Fr. Döbereiner Bd. I, S. 709).

Das salzsaure Corydalin bildet, nach Wackenroder, gerade, rhombische Prismen mit ebener, glasglänzender Endfläche. Es ist gelbgrün, spröde und schmeckt bitter. Erst bei ziemlich erhöhter Temperatur schmilzt es, wird dann schwarz und entwickelt unter Aufblähen eigenthümlich riechende Dämpfe. In Alkohol von 96 Proc. ist es leicht löslich, scheidet sich aber nach einigen Tagen als grüngelbes Krystallpulver wieder aus. Dampft man die Auflösung rasch ab, so erhält man

[1]) Arch. der Pharm. [2.] XLIX, S. 139.

Digitized by Google

keine Krystalle, sondern amorphe Körner. Auch in Wasser ist das salzsaure Corydalin leicht löslich. Die Auflösung ist vollkommen neutral, wenn man aber einen Tropfen davon auf Lackmuspapier verdunsten lässt, so zeigt sich eine schwache Röthung. Aus der wässerigen Lösung wird das Corydalin von Ammoniak sogleich gefällt, der Niederschlag wird aber erst bei einem Ueberschusse von Ammoniak permanent und nimmt dann schon auf dem Filter, besonders im Sonnenlichte, eine gelblichgraue oder grünliche Farbe an. Aetznatron im Ueberschuss löst das Corydalin leicht wieder auf. Durch längeres Kochen einer solchen Lösung scheint eine Zersetzung des Corydalins einzutreten. Bei + 100° verliert das salzsaure Corydalin 12,5 Proc. Wasser, bei + 145 — 170° entweichen noch 3,017 Proc. Das krystallisirte Salz enthält 10,781 Proc. Chlorwasserstoffsäure, wornach die Formel $C_{50}H_{30}NO_{20}$ den Vorzug zu verdienen scheint, obwohl darnach das Atomgewicht etwas gröfser werden würde. *Wp.*

Cotarnin [1]). Künstliche vegetabilische Salzbase, fast gleichzeitig von Wöhler und Blyth entdeckt, welche mit der Opiansäure aus dem Narcotin gebildet wird.

Formel: $C_{26}H_{13}NO_5$ (Wöhler), $C_{25}H_{13}NO_6$ (Blyth), $C_{26}H_{13}NO_6$ (Laurent). Die krystallisirte Base enthält 2 Aeq. Krystallwasser.

Das Cotarnin entsteht, wenn man Narcotin bei Gegenwart einer Säure oxydirenden Einflüssen aussetzt; letzteres zerfällt dabei in Cotarnin, Opiansäure und Kohlensäure; die neu gebildete Basis enthält den Stickstoff des Narcotins. Zum Behufe der Darstellung des Cotarnins kocht man eine Auflösung von Narcotin in verdünnter Schwefelsäure mit Bleisuperoxyd oder mit Braunstein so lange als sich noch Kohlensäure entwickelt, filtrirt heifs, lässt erkalten und trennt die ausgeschiedenen Krystalle von Opiansäure von der rothgelben Flüssigkeit, aus welcher man die Basis durch Platin- oder Quecksilberchlorid als Doppelsalz erhält. Dieses wird fein zerrieben, mit Wasser zum Sieden erhitzt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die erhaltene gelbe Lösung von chlorwasserstoffsaurem Cotarnin versetzt man darauf mit Barythydrat, verdampft zur Trockne und zieht das Cotarnin durch Alkohol aus (Wöhler). Nach Blyth kann die Basis aus dem Platindoppelsalze mit Leichtigkeit durch siedendes Schwefelammonium abgeschieden werden. Zu diesem Zwecke erhitzt man das Doppelsalz zuerst mit Ammoniak und zersetzt die siedende Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas. Das erhaltene Gemenge wird im Wasserbade sorgfältig zur Trockne abgedampft und mit destillirtem Wasser behandelt, dem man etwas Chlorwasserstoffsäure, zur Zersetzung des gebildeten Doppelsalzes von Schwefelplatin und Schwefelammonium, zugesetzt hat. Die beim Filtriren erhaltene dunkelbraune Flüssigkeit muss bis zur Entfernung der letzten Spuren von Ammoniak verdampft werden, worauf die Basis durch Zusatz von Kali gefällt wird. Löst man den Niederschlag nochmals in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, behandelt die Lösung mit Thierkohle und fällt von Neuem mit Kali, so erhält man das Cotarnin rein.

Das Cotarnin stellt im reinen Zustande farblose, sternförmig ver-

[1]) Literatur: Annal. der Chem. und Pharm. Bd. L S. 19 und 36; Annal. de Chim. et Phys. [3.] T. XIX, p. 370.



Digitized by Google

einigte Nadeln dar, welche bei 100° C. ohne Zersetzung, aber unter Verlust des Krystallwassers, zu einer braunen Masse schmelzen. Es ist nur wenig löslich in kaltem, etwas mehr in heifsem Wasser. In Alkohol löst sich dasselbe zu einer braunen Flüssigkeit, aus welcher es nicht wieder in krystallinischer Gestalt erhalten werden kann. Von Aether und Ammoniak wird es leicht gelöst, in Kali dagegen ist es unlöslich. Concentrirte Salpetersäure löst es mit dunkelrother Farbe auf.

Es schmeckt sehr bitter, reagirt schwach alkalisch und wird sowohl durch Gerbsäure, als durch Quecksilber- und Platinchlorid gefällt. Eisenoxydsalze verändern seine Farbe nicht. Die wässerige Lösung fällt Kupferoxyd- und Eisenoxydsalze. *Gr.*

Cotarninsalze. Sie werden durch Auflösung der Basis in verdünnten Säuren erhalten und sind sehr leicht löslich.

Chlorwasserstoffsaures Cotarnin: $C_{25}H_{13}NO_6$, $H\,Cl + 5\,H\,O$ (Blyth). Durch Auflösen des Cotarnins in verdünnter Chlorwasserstoffsäure erhalten. Beim langsamen Verdunsten der Flüssigkeit schiefst das Salz in langen, seideartigen Krystallen an, welche in Wasser sehr löslich sind. Bei 100° C. getrocknet, verliert dasselbe sein Krystallwasser.

Cotarningoldchlorid hat eine prachtvoll dunkelrothe Farbe.

Cotarninplatinchlorid. Durch Zersetzung des chlorwasserstoffsauren Salzes mit Platinchlorid, sowie durch Fällen mit Platinchlorid aus der rothgelben Flüssigkeit, aus welcher sich die Opiansäure abgesetzt hat, erhalten. Krystallisirt, nach Blyth, in langen, rothen Prismen, welche in Wasser nur wenig löslich sind; sie lassen sich mit Ammoniak zum Sieden erhitzen, ohne zersetzt zu werden. Wöhler erhielt das Doppelsalz als einen citronengelben, krystallinischen Niederschlag beim kalten Fällen; aus der heifsen Lösung aber setzte es sich beim Erkalten in kleinen, runden, durchsichtigen Wärzchen von röthlichgelber Farbe ab. Es scheint sich bei wiederholtem Auflösen in heifsem Wasser zu verändern.

Cotarninquecksilberchlorid: $C_{26}H_{13}NO_5$, $H\,Cl + 2\,Hg\,Cl$ (Wöhler). Wie das Platindoppelsalz erhalten, scheidet sich als ein dicker, blassgelber Niederschlag ab, welcher bald durchaus krystallinisch wird. Mit warmen, etwas verdünnten Lösungen entsteht kein Niederschlag, beim Erkalten aber setzt sich das Doppelsalz als eine voluminöse Masse von feinen, blassgelben Prismen ab. Bei wiederholtem Umkrystallisiren scheint es gleichfalls eine Veränderung in der Zusammensetzung zu erleiden. *Gr.*

*Coumarin. Cumarin. Coumarylige Säure[1]). Tonkastearopten. Tonkacampher (s. Bd. II, S. 371). Diese aromatische Substanz ist neuerdings wiederholt untersucht worden; Delalande und Bleibtreu sind nur theilweise zu denselben Resultaten gelangt, dagegen haben sie unter anderen auch hinsichtlich der Zusammensetzung

[1]) Literatur: Delalande, Annal. de Chim. et de Phys. [3.] VI, p. 343; Annal. der Chem. und Pharm. XLV, S. 382. Bleibtreu, Annal. der Chem. und Pharm. LIX, S. 177; Pharm. Centralbl. 1846. S. 849. Kossmann, Journ. de Pharm. et de Chim. [3.] V, p. 393; Pharm. Centralbl. 1844. S. 432. Gobley, Journ. de Pharm. et de Chim. [3.] XVII, p. 348; Annal. der Chem. und Pharm. LXXVI, S. 354; Pharm. Centralbl. 1850. S. 460.

Digitized by Google

abweichende Resultate erhalten; Delalande hatte die Formel $C_{18}H_7O_4$ aufgestellt, Bleibtreu hat die Zusammensetzung richtiger zu $C_{18}H_6O_4$ angenommen, eine Formel, die Gerhardt, ohne aber selbst Versuche angestellt zu haben, schon nach Delalande's Versuchen annahm.

Aufser in den Tonkabohnen ist das Coumarin nun auch in dem Waldmeister (*Asperula odorata*) aufgefunden, was Bleibtreu zuerst durch genauere Untersuchung bewiesen hat, obgleich es früher schon von Kossmann angegeben war, der aber die reinere Substanz nicht analysirt hatte. Coumarin findet sich auch ferner in dem *Anthoxanthum odoratum* (Bleibtreu), und vielleicht auch in den Fahamblättern (von *Angraecum fragrans*, einer zur Familie der Orchideen gehörenden Pflanze) von der Insel St. Maurice (Gobley); die aus diesen Blättern erhaltene Substanz schmolz jedoch bei 120° und enthielt 76,1 Kohlenstoff und 4,1 Wasserstoff, während das Coumarin 73,9 Kohlenstoff und 4,1 Wasserstoff enthält. Dass die auf den Vanillenschoten sich findende krystallinische Substanz auch Coumarin sey, ist einstweilen nur eine Vermuthung (von Gobley), die noch zu beweisen ist.

Aus Tonkabohnen ist das Coumarin am einfachsten darzustellen; die zerschnittenen Bohnen werden mit 90procentigem Alkohol digerirt und die Flüssigkeit abdestillirt; aus dem syrupartigen Rückstand scheidet sich das Stearopten krystallinisch ab; es braucht nur durch Umkrystallisiren gereinigt zu werden. Um aus *Asperula odorata* Coumarin darzustellen, wird das lufttrockene, kurz vor oder während der Blüthe gesammelte Kraut mit 85grädigem Alkohol digerirt, die Flüssigkeit abgepresst und abdestillirt; schon aus den letzten mehr wässerigen Theilen des Destillats scheiden sich nach einiger Zeit wenige Krystallflocken ab; das Coumarin ist aber hauptsächlich in dem Destillationsrückstande enthalten, dieser wird mit Wasser ausgekocht, die Lösung filtrirt und mit Aether geschüttelt; die abgesonderte ätherische Flüssigkeit hinterlässt beim Abdampfen eine gelbe Substanz, in welcher sich nach einiger Zeit viele Krystalle abscheiden. Diese Nadeln werden in kochendem Wasser gelöst und daraus wiederholt umkrystallisirt, bis sie rein weifs sind.

Das Coumarin krystallisirt in nadelförmigen, rectangulären Prismen, die wahrscheinlich dem rhombischen Systeme angehören (de la Provostaye); sie sind hart, knirschen zwischen den Zähnen, schmelzen bei 50° (nach Gobley schmilzt das Coumarin aus Melilotus, wie aus den Fahamblättern erst bei 120°); die Substanz siedet bei 270° und destillirt unverändert über.

In verdünnten wässerigen Säuren löst sich das Coumarin etwas leichter als in Wasser, ohne zersetzt zu werden; von concentrirter kalter oder siedender Salzsäure wird es auch nicht zersetzt. Das Coumarin löst sich in verdünnter, schwach erwärmter Kalilauge mit gelblicher Farbe; die Lösung ist geruchlos, Säuren fällen das Coumarin unverändert aus derselben. Metallsalze bewirken in der Lösung des Coumarins keine Niederschläge.

Verwandlungen des Coumarins. 1) Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Coumarin in der Wärme sogleich zersetzt, unter Abscheidung von Kohle.

2) Durch Salpetersäure. Wird das Coumarin in kalter, concentrirter Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht gebracht, so löst es sich schon in der Kälte, ohne starke Entwickelung von salpeteriger Säure,



Digitized by Google

aber unter Erwärmung der Flüssigkeit, es bildet sich hier Nitrocoumarin: $C_{18}\begin{cases}H_5\\NO_4\end{cases}O_4$ (Bleibtreu; $C_{18}\begin{cases}H_6\\NO_4\end{cases}O_4$ hatte früher Delalande angegeben); wird die Flüssigkeit erwärmt, so bildet sich, selbst bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure, Pikrinsäure. — Zur Darstellung des Nitrocoumarins muss man daher das Coumarin in die kalte Säure so langsam bringen, dass die Flüssigkeit sich nicht stark erwärmt; sie wird dann mit Wasser versetzt, worauf Nitrocoumarinsäure als ein schnell zu Boden sinkender, käsiger Niederschlag sich abscheidet, welcher mit kaltem Wasser abgewaschen und aus siedendem Alkohol krystallisirt wird. Das Nitrocoumarin bildet kleine, weifse, seideglänzende Nadeln, es löst sich ziemlich schwer in siedendem Wasser, Alkohol oder Aether; die Krystallisation der concentrirten Flüssigkeit beginnt, so wie sich die Flüssigkeit nur um einige Grade unterhalb des Siedepunktes abkühlt. Es schmilzt bei 170° und sublimirt bei höherer Temperatur in weifsen, perlmutterglänzenden Krystallen. In Kali löst sich das Nitrocoumarin mit gelbrother Farbe; Säuren schlagen aus der Lösung die unveränderte Verbindung krystallinisch nieder. Auch beim Sieden mit einer weingeistigen Kalilösung wird es nicht zersetzt. Mit sehr concentrirter wässeriger Kalilösung erhitzt, wird es zerlegt unter Ammoniakentwickelung, der Rückstand färbt sich zuletzt dunkelblau; in Wasser gelöst und mit Säure zersetzt, scheidet sich ein kermesartiges Pulver aus.

In Ammoniak löst sich die Nitroverbindung; wird der Ueberschuss von Ammoniak durch Erwärmen entfernt, so fällt essigsaures Bleioxyd die Lösung pomeranzengelb, salpetersaures Silberoxyd röthlichgelb; die Niederschläge sind im Alkohol und besonders in Aether schwierig löslich; sie lösen sich aber auch schwer selbst in siedendem Wasser, welches sich dadurch jedoch gelb färbt. Diese Niederschläge sind Verbindungen von Nitrocoumarin mit Bleioxyd oder Silberoxyd, das Bleisalz ist $3\,PbO\,.\,C_{18}\begin{cases}H_5\\NO_4\end{cases}O_4$, das Silbersalz, welches unter der Luftpumpe getrocknet werden muss, weil es sich bei 100° schon zersetzt, ist $2\,AgO\,.\,C_{18}\begin{cases}H_5\\NO_4\end{cases}O_4$.

Das Nitrocoumarin durch Kalihydrat analog dem Coumarin in eine Nitrocoumarinsäure zu verwandeln, ist noch nicht gelungen.

Wird eine weingeistige Lösung von Nitrocoumarin zuerst mit Ammoniakgas, dann mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so scheidet sich kein Schwefel ab; wird die Lösung verdampft, so bleibt eine schleimig zähe, lauchartig riechende Masse, die nach längerer Zeit eine harzartige Beschaffenheit annimmt.

3) Chlor oder Brom bringen bei ihrer Einwirkung auf Coumarin weifse, krystallinische Verbindungen hervor, die nicht weiter untersucht sind.

4) Durch Jod. Eine weingeistige Jodlösung verwandelt das Coumarin in eine bronzefarbige Substanz.

5) Durch Antimonsuperchlorid. Wird eine Auflösung des Antimonsuperchlorids in Salzsäure mit Coumarin versetzt und erhitzt, so entwickeln sich kleine Gasbläschen, und beim Erkalten scheidet sich eine gelbe, krystallinische Substanz ab, deren empirische Formel nach nicht genau stimmenden Analysen zu $C_{36}H_{14}O_8Cl_6Sb$ von Delalande

Digitized by Google

angegeben wird, vielleicht $2 (C_{18}H_6O_4) + SbCl_5HCl$ ist. Der Körper zersetzt sich in der Wärme, bei Einwirkung von Wasser wird er flüssig und es scheiden sich weifse Nadeln ab; ob diese unverändertes Coumarin sind, ist nicht untersucht.

6) Durch Kalihydrat. Die Wirkung des Kalis ist sehr verschieden je nach der Concentration. Zuerst löst Kalilauge das Coumarin mit gelber Farbe ohne Zersetzung. Wird es aber mit sehr concentrirter wässeriger Kalilauge gekocht, so bildet sich Coumarinsäure, die auf Zusatz von Salzsäure niederfällt. Die Coumarinsäure entsteht auch beim Kochen einer weingeistigen Lösung von Kali mit Coumarin, es bleibt aber ein grofser Theil desselben unzrsetzt. Die Coumarinsäure ist: $HO . C_{18}H_7O_5$ (Delalande und Bleibtreu)

Das Coumarin geht durch Aufnahme der Elemente des Wassers in Coumarinsäure über (Bleibtreu). Delalande hatte angegeben, dass sich Wasserstoff entwickle, was aber nach anderen Angaben erst bei weiterer Zersetzung der Fall ist. Die unreine Coumarinsäure, wie sie durch Fällung der alkalischen Lösung erhalten ist, enthält Spuren von Salicylsäure und färbt nur in Folge der Gegenwart dieser Säure Eisenoxydsalze violett; durch wiederholtes Umkrystallisiren der siedenden, wässerigen Lösung wird sie rein erhalten, und zeigt dann diese Reaction nicht mehr.

Die Coumarinsäure bildet weifse, spröde Krystalle, schmeckt bitter, löst sich in siedendem Wasser, und auch in Alkohol und Aether, schmilzt bei 190°, bei höherer Temperatur sublimiren weifse, glänzende Krystalle, deren Dämpfe wie Benzoësäure riechen; es bleibt dabei ein brauner, harziger Rückstand zurück.

Die Coumarinsäure röthet Lackmus und zerlegt die kohlensauren Salze unter Entwickelung von Kohlensäure. Wird eine neutrale ammoniakalische Lösung von Coumarinsäure mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, so entsteht ein hellgelber Niederschlag von coumarinsaurem Silberoxyd, $AgO . C_{18}H_7O_5$; dieses Salz bleibt an der Luft auch bei 100° unverändert.

Wird eine Lösung von Coumarinsäure in überschüssigem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, so entsteht ein pomeranzengelber Niederschlag, der sich an der Luft bräunt und bei 100° sogleich zersetzt.

Die Coumarinsäure erleidet bei fortgesetztem Kochen mit Kalihydrat, oder leichter beim Schmelzen damit, eine weitergehende Zersetzung; es bildet sich unter Entwickelung von Wasserstoff Salicylsäure und kohlensaures Kali; die Zersetzung, welche hier vorgeht, lässt sich durch folgendes Schema ausdrücken:

$$\underbrace{HO . C_{18}H_7O_5}_{\text{Coumarinsäure}} + 5 (KO . HO) + 2 HO = \underbrace{KO . C_{14}H_5O_5}_{\text{Salicylsäure}}$$
$$+ 4 (KO . CO_2) + 10 H.$$

Bei fortgesetztem Kochen von Coumarin mit Kalilauge entsteht daher neben Coumarinsäure auch schon etwas Salicylsäure; diese letztere färbt die Eisenoxydsalze violett und ihre Entstehung allein ist Ursache, dass sich etwas Wasserstoff entwickelt. Bei fortgesetzter Einwirkung von Kalihydrat auf Salicylsäure wird auch diese theilweise zersetzt, und es entwickelt sich ein brennbares Gas, Phenylhydrat

(nach Bleibtreu); hierbei zerfällt: $KO \cdot C_{14}H_5O_5 + KO \cdot HO$ in $2KO \cdot CO_2 + HO \cdot C_{12}H_5O$. *Fe.*

Coumarinsäure oder Coumarylsäure, Zersetzungsproduct des Coumarins (s. d. Art.).

Coumarylige Säure syn. mit Coumarin.

Cratägin ist der Name eines von Leroy aus der jungen Zweigrinde des Weifsdorns (*Crataegus Oxyacantha*) dargestellten Bitterstoffs. Es krystallisirt ähnlich dem Traubenzucker, ist grauweifs, von sehr bitterem Geschmack; in Wasser löst es sich leicht, weniger in Alkohol, in Aether gar nicht. Mit Alkalien und Säuren geht es keine Verbindung ein und enthält keinen Stickstoff. *Wp.*

Crodonium, von Crodo, einer Thüringischen Gottheit, nannte Trommsdorf[1]) ein neues Metall, welches er als schwefelsaures Salz in einer englischen Schwefelsäure gefunden zu haben meinte, von dem sich aber später ergab, dass es nichts als Magnesia, mit ein wenig Kupferoxyd war. *Wp.*

*Crotonin. Weppen[2]) hat nachgewiesen, dass das von Brandes (Handwb. II, S. 372) aus dem Crotonsamen erhaltene Crotonin wohl nichts Anderes ist, als eine Verbindung von Magnesia mit einer fetten Säure. *Gr.*

Crotonöl s. Fette Bd. III, S. 99.

*Cubebin. Zur Darstellung desselben kann man auch das alkoholische Extract des Cubebenöls mit schwachem Weingeist in der Wärme behandeln, wobei sich das Cubebin auflöst, das Harz hingegen zurückbleibt. *Gr.*

Cumanilid, syn. Anilocuminamid. Formel: $C_{32}H_{17}NO_3$ (Cahours). Siehe Suppl. Art. Anilide. *Gr.*

Cumarin s. Coumarin.

*Cumen, syn. mit Cumol, Cumin, Cumylwasserstoff (Frankland). Formel: $C_{18}H_{12} = C_{18}H_{11} \cdot H$.

Ist von Mansfield im Steinkohlentheer, von Cahours[3]) durch Behandlung des rohen Holzgeistes mit concentrirter Schwefelsäure neben anderen flüchtigen Kohlenwasserstoffen erhalten, welche er durch fractionirte Destillation über wasserfreier Phosphorsäure trennte. Es geht bei 148° C. über. Um dem Cumol den widerwärtigen empyreumatischen Geruch zu benehmen, destillirt man das Oel mit Chromsäure, wodurch es selbst keine Veränderung erfährt.

Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird das Cumol schnell zu einem schweren Oel, Nitrocumol[4]), $C_{18}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\NO_4\end{matrix}\right.$, verwandelt, welches

---

[1]) Tromsd. N. J. d. Ph. III, 2. IV, 1. 130.
[2]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXX, S. 254.
[3]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXXVI, S. 286.
[4]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXIII, S. 308.

Digitized by Google

bei längerem Kochen wieder verschwindet und in eine gelbliche Krystallmasse übergeht, welche bis auf einen kleinen Rückstand, **Binitrocumol**, $C_{18}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\2NO_4\end{matrix}\right.$, in Ammoniak löslich ist. Aus dieser ammoniakalischen Lösung fällt Chlorwasserstoffsäure einen weissen Niederschlag, die Nitrobenzoësäure, welche aber nur dann rein erhalten wird, wenn man das Cumol mit rauchender Salpetersäure mehrere Tage lang destillirt hat. Bei Anwendung von so verdünnter Salpetersäure, dass sich beim Sieden der Mischung niemals rothe Dämpfe entwickeln, verwandelt sich das Cumol in Benzoësäure (Abel). *Gr.*

**Cumidin**[1]. Künstliche organische Base, von Nicholson entdeckt. Formel: $C_{18}H_{13}N$.

Das Cumidin bildet sich aus dem Nitrocumol, $C_{18}H_{11}NO_4$, in ganz analoger Weise, wie das Anilin aus dem Nitrobenzol. Zur Darstellung desselben löst man, nach Nicholson, das Cumol in rauchender Salpetersäure auf, schlägt darauf durch Zusatz von Wasser das Nitrocumol als ein schweres Oel nieder und sättigt die alkoholische Lösung desselben zuerst mit Ammoniak, und darauf mit Schwefelwasserstoffgas. Wenn nach Verlauf von einigen Tagen, unter Abscheidung einer ziemlichen Menge Schwefels, der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden ist, wird die Operation wiederholt, und die gesättigte Flüssigkeit, um die Zersetzung des Schwefelwasserstoffgases zu beschleunigen, der Destillation unterworfen. Mit dieser Behandlung fährt man fort, bis alles Nitrocumol verschwunden ist. Aus dem Rückstande der letzten Destillation zieht man mit Chlorwasserstoffsäure das Cumidin aus und bringt die Lösung durch Verdampfen zum Krystallisiren. Durch Einwirkung von Kali auf die siedende wässerige Lösung des so erhaltenen chlorwasserstoffsauren Cumidins scheidet sich die Base sogleich in ölartigen Tropfen aus, welche sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit zu einer Schicht sammeln. Zur Reinigung des Cumidins übersättigt man das Destillat mit einer concentrirten Lösung von Oxalsäure, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand in siedendem Alkohol und entfärbt die Lösung mit Blutkohle. Beim Erkalten krystallisirt das reine oxalsaure Salz in farblosen Tafeln, aus dessen Lösung das Cumidin durch Kali als ein blassgelbes, auf der Flüssigkeit schwimmendes Oel abgeschieden wird. Man nimmt dasselbe mit der Pipette ab, trocknet es über Chlorcalcium und erhält es durch nochmalige rasche Destillation vollkommen rein.

Die Bildung des Cumidins aus dem Nitrocumol erklärt sich aus der Gleichung $C_{18}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\NO_4\end{matrix}\right\} + 6\,HS = C_{18}H_{13}N + 4\,HO + 6\,S.$

Das Cumidin ist ein blassgelbes, das Licht stark brechendes und zerstreuendes Oel von eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack. In einer Kältemischung von Eis und Kochsalz erstarrt das Oel zu einer Masse von quadratischen Tafeln, welche bei wenig erhöhter Temperatur schnell wieder flüssig werden. Die Base löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff und den fetten Oelen, nur wenig aber in Wasser. Sie ist ohne Wirkung auf Pflan-

[1] Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXV, S. 58; Jahresber. von Liebig und Kopp f. 1847 u. 1848. S. 668.

Digitized by Google

zenfarben, verdampft bei gewöhnlicher Temperatur, wiewohl nur langsam, und macht auf Papier einen nach einiger Zeit wieder verschwindenden öligen Fleck. Das specif. Gewicht ist 0,9526; der Siedepunkt liegt bei 225° C., während er der Theorie nach bei 239° C. liegen sollte. An der Luft verändert das Cumidin sehr rasch seine Farbe, wird gelb und endlich dunkelroth. Dieser Farbenwechsel erfolgt noch schneller bei höherer Temperatur. Der Dampf des Cumidins ist entzündlich und verbrennt mit gelber, stark rufsender Flamme. — Das Cumidin färbt Fichtenholz, wie Anilin und Toluidin, zeigt aber mit unterchlorigsaurem Kalk nicht die das Anilin charakterisirende Reaction.

Kalium verwandelt sich beim Erhitzen in einer Atmosphäre von Cumidindampf in Cyankalium. Concentrirte Salpetersäure löst die Base mit Purpurfarbe; auf Zusatz von Wasser schlägt sich eine flockige Substanz nieder, welche den Charakter einer Säure zu besitzen scheint. Trockene Chromsäure wirkt heftig auf die Base ein, das Gemisch erhitzt sich, entzündet sich aber nicht wie beim Anilin. Brom verwandelt das Cumidin unter sehr heftiger Reaction, wobei eine bedeutende Temperaturerhöhung und Entwickelung von Bromwasserstoffsäure stattfindet, in eine feste, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Masse, welche aus Alkohol in langen, weifsen Nadeln krystallisirt. Nicholson hält dieselbe für Tribromcumidin: $C_{18}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\Br_3\end{matrix}\right\}N$. Eine Mischung von chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure verwandelt das Cumidin in eine braune, zähe Masse, welche in hohem Grade den Geruch der Chlorophenissäure besitzt. Alkohol löst dieselbe mit Zurücklassung eines krystallinischen, dem Chloranil in jeder Beziehung gleichenden Körpers. In einer Atmosphäre von Chlorkohlenstoff verwandelt sich das Cumidin unter Wärmeentwickelung in eine Krystallmasse, welche aus der alkoholischen Lösung in langen Nadeln anschifsst. Aus einer Lösung von Cumidin in Schwefelkohlenstoff entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas in reichlicher Menge. Wasser schlägt aus dieser Lösung nach langer Zeit ein öliges Liquidum nieder, welches zu einer festen, aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirenden Masse erstarrt. Nicholson hält die beiden letzteren Verbindungen für Carbocumidid, $C_{18}H_{11}NCO$, und Sulfocarbocumidid, $C_{18}H_{11}NCS$. — Bei der Destillation von oxalsaurem Cumidin geht eine schwach krystallinische Masse über, welche sich nur wenig in Alkohol löst und wahrscheinlich Oxalcumidid, $C_{18}H_{11}NC_2O_2$, ist (Nicholson).

## Abkömmlinge des Cumidins.

Nitrocumidin [1]), $C_{18}\left\{\begin{matrix}H_{12}\\NO_4\end{matrix}\right\}N$; von Cahours entdeckt. Auf dieselbe Weise, wie das Cumidin aus dem Nitrocumol erhalten wird, stellt man, nach Cahours, aus dem Binitrocumol, $C_{18}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\2\,NO_4\end{matrix}\right.$, die dem

[1]) Compt. rend. XXVI, p. 315; Pharm. Centralbl. 1848. S. 291.

Digitized by Google

Nitranilin correspondirende Base, das Nitrocumidin, dar. Es bildet gelbliche, unter 100° C. schmelzende Schuppen, welche beim Erkalten zu einer strahligen Masse erstarren. Es löst sich nicht in Wasser, mit Leichtigkeit aber in Alkohol und Aether, und erleidet bei der Destillation nur eine theilweise Zersetzung. Es zeigt eine schwach alkalische Reaction, neutralisirt aber die Säuren vollständig.

Brom zersetzt das Nitrocumidin in einen krystallinischen, wie es scheint, nicht basischen Körper. Mit Benzoylchlorid verwandelt sich die Base in einen, aus heifsem Alkohol in Nadeln krystallisirenden Körper von der Zusammensetzung: $C_{32}H_{16}N_2O_6 = C_{14}H_5O_2, C_{18}H_{11}N_2O_4$, welcher dem Benzamid und Benzanilid analog ist. Mit Chlorcinnamyl und Chlorcumyl hat Cahours entsprechende Verbindungen erhalten.

Chlorwasserstoffsaures Nitrocumidin, $C_{18}\left\{\begin{matrix}H_{12}\\NO_4\end{matrix}\right\}N$, $HO \cdot HCl$, sowie das salpeter- und oxalsaure Nitrocumidin krystallisiren in Nadeln, deren Auflösung sich an der Luft grünlich blau färbt.

Schwefelsaures Nitrocumidin, $C_{18}\left\{\begin{matrix}H_{12}\\NO_4\end{matrix}\right\}N, HO.SO_3 + HO$, krystallisirt in langen, glänzenden Prismen.

**Cyancumidin**, von Hofmann[1]) dargestellt. Formel: $C_{20}H_{13}N_2 = C_{18}H_{13}N\,Cy$. Eine mit Cyangas gesättigte alkoholische Lösung von Cumidin setzt sehr bald das Cyancumidin in langen Nadeln ab, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten werden. — Das chlorwasserstoffsaure Cyancumidin ist in dem Grade schwerer löslich, dass das Filtrat desselben durch Kali nicht getrübt wird.

*Gr.*

**Cumidinsalze.** Obgleich sich das Cumidin gegen Pflanzenfarben indifferent zeigt, so spricht sich der basische Charakter desselben deutlich genug darin aus, dass es mit Säuren sehr leicht krystallinische Verbindungen eingeht. Alle Cumidinsalze, ausgenommen die Doppelverbindungen mit einigen metallischen Chloriden, sind im frisch bereiteten Zustande farblos, manche jedoch färben sich an der Luft oder beim Trocknen in höherer Temperatur röthlich. Sie sind in Wasser und noch leichter in Alkohol löslich; Alkalien scheiden aus den Lösungen die Base ab. Die Cumidinsalze reagiren sauer und sind wasserfrei.

Eine alkoholische Cumidinlösung wird von Goldchlorid violett gefällt; der Niederschlag löst sich in mehr Alkohol auf. Quecksilberchlorid und Quecksilbercyanid erzeugen weifse, krystallinische Niederschläge, welche durch siedendes Wasser zersetzt werden. Schwefelsaures Kupferoxyd bewirkt einen grünen Niederschlag.

Chlorwasserstoffsaures Cumidin: $C_{18}H_{13}N, HCl$. Die Darstellung desselben wurde oben angegeben. Durch Krystallisation aus wässeriger oder alkoholischer Lösung erhält man dasselbe in grofsen, farb- und geruchlosen Prismen. Die feuchten Krystalle färben sich an der Luft röthlich. Bei 100° C. erleidet das Salz noch keine Veränderung, in hoher Temperatur aber schmilzt und sublimirt dasselbe.

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXVI, S. 129.

Digitized by Google

**Palladiumchlorid-Doppelsalz.** Von dem folgenden im Aeufseren nicht zu unterscheiden.

**Platinchlorid-Doppelsalz:** $C_{18}H_{13}N, HCl + PtCl_2$. Versetzt man die warme wässerige Lösung des chlorwasserstoffsauren Cumidins mit überschüssigem Platinchlorid, so krystallisirt die Doppelverbindung beim Erkalten in langen, gelben Nadeln, welche durch Waschen mit wenig Wasser rein erhalten werden. Durch kochendes Wasser wird diese Verbindung zersetzt. Setzt man zu einer grofsen Menge des Platinchlorid-Doppelsalzes einige Tropfen Alkohol, so wird dasselbe aufgelöst, nach einiger Zeit jedoch scheidet es sich wieder in Gestalt dunkelrother Oeltropfen ab, welche nach dem Verdunsten des Alkohols zu einer Krystallmasse von prachtvoller, orangegelber Farbe erstarren. Bei 100° C. färbt sich das Salz dunkler, ohne weitere Veränderung; bei hoher Temperatur wird es unter Sublimation von chlorwasserstoffsaurem Cumidin und Zurücklassung metallischen Platins zerstört.

**Salpetersaures Cumidin:** $C_{18}H_{13}N, HO.NO_5$. Wird durch Auflösen von Cumidin in verdünnter Salpetersäure erhalten. Beim Erkalten gesteht die ganze Flüssigkeit zu langen, farblosen Krystallnadeln. Das Salz wird bei 100° C. nicht zersetzt.

**Schwefelsaures Cumidin:** $C_{18}H_{13}N, HO.SO_3$. Durch Auflösen der Base in siedender Schwefelsäure erhalten; mit Thierkohle aus der wässerigen Lösung umkrystallisirt, erhält man dasselbe rein. Es löst sich nur wenig in Wasser, viel leichter in Alkohol, und besitzt einen unangenehmen, bitteren Geschmack. Bei 100° C. wird der Geruch der Base bemerkbar, während das Salz gleichzeitig eine röthliche Färbung annimmt.

Die übrigen Salze sind nicht näher untersucht. Das bromwasserstoffsaure, jodwasserstoffsaure, fluorwasserstoffsaure, phosphorsaure, oxalsaure und weinsaure Cumidin krystallisiren mit Leichtigkeit. Mit Oxalsäure bildet das Cumidin ein neutrales und ein saures Salz. *Gr.*

## Cumin s. Cumen.

**Cuminamid.** Zersetzungsproduct des cuminsauren Ammoniaks; von Field[1]) dargestellt. Formel: $C_{20}H_{13}NO_2 = NH_4O . C_{20}H_{11}O_3 - 2HO$. Entsteht beim Erhitzen von cuminsaurem Ammoniak, wobei Cuminsäure sublimirt und ein anderer Theil des Salzes sich zersetzt, unter Ausscheidung eines weifsen, krystallinischen Körpers, des Cuminamids. Man kann auch das cuminsaure Ammoniak in einer starken, zugeschmolzenen Glasröhre in einem Oelbade allmälig bis nahe zum Siedepunkt des Oels erhitzen; nach dem Abkühlen ist die Masse fest und krystallinisch, unlöslich in kaltem Wasser und Ammoniak, sehr löslich in heifsem Wasser. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, welchem man etwas Ammoniak zusetzt, um etwa beigemengte Cuminsäure wegzunehmen, erhält man es rein. — Zur Darstellung gröfserer Mengen von Cuminamid bedient man sich, statt zugeschmolzener Röhren, einer Retorte, in welcher das cuminsaure Ammoniak längere Zeit im halbflüssigen Zustande erhalten wird. — Gerhardt erhielt das Cuminamid durch Behandlung der wasserfreien Cu-

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXV, S. 49.

Digitized by Google

minsäure und der wasserfreien Cuminsäure-Benzoësäure mit Ammoniak.

Das Cuminamid krystallisirt, wie das Benzamid, in zwei Formen, je nach dem Zustande der Flüssigkeit, aus welcher es anschiefst; aus concentrirter Lösung schnell krystallisirt, erhält man dasselbe in Gestalt von sehr glänzenden Tafeln; aus verdünnter Lösung schiefst es nach längerer Zeit in langen, undurchsichtigen Nadeln an. Das Cuminamid löst sich in kaltem und heifsem Alkohol in jedem Verhältniss, ebenso in Aether. Starke Alkalien und Säuren verändern dasselbe nicht in der Kälte; selbst langes, anhaltendes Kochen damit ist kaum hinreichend, um die für die Amide charakteristische Umwandlung in Ammoniak und Säure hervorzubringen. *Gr.*

Cuminocyminsäure[1]) (*Acide cumino-ciminique*). So nennt Persoz die eine von den beiden Säuren, welche er neben Essigsäure durch Einwirkung eines Gemisches von 0,5 Thln. chromsaurem Kali, 1,1 Thln. Schwefelsäure und 4,0 Thln. Wasser auf Römisch-Kümmelöl erhielt (die andere Säure ist die Cyminsäure). Zu ihrer Darstellung erhitzt man die Flüssigkeit, aus welcher die Cyminsäure bereits auskrystallisirt ist, zum Sieden, wobei sich die Cuminocyminsäure unter Aufbrausen als eine weifse, krystallinische Substanz abscheidet. Sie ist in Wasser, Weingeist, Aether und den meisten Flüssigkeiten unlöslich, schwerer als Wasser, und verflüchtigt sich ohne vorher flüssig zu werden. Sie kann mit Schwefelsäure gekocht werden, ohne Schwärzung derselben. Ihr physikalisches Verhalten ändert sich jedoch hierbei in der Art, dass sie nachher für einige Augenblicke in Wasser löslich ist. In ihren übrigen Reactionen stimmt sie mit der Cyminsäure und Cuminsäure überein (s. diese). *Gr.*

*Cuminol, syn. mit Cuminöl, Cuminyloxydhydrat, Cuminylöl, Cuminylwasserstoff. Formel: $C_{20}H_{12}O_2$.

Beim Erwärmen des Cuminols mit verdünnter Salpetersäure entsteht, neben viel Harz, die der Nitrobenzoësäure entsprechende Nitrocuminsäure.

Chlorcuminol. Formel: $C_{20}H_{12}Cl_2$, d. i. Römisch-Kümmelöl, in welchem der Sauerstoff durch Chlor ersetzt ist. Es entsteht, nach Cahours[2]), bei der Destillation von Römisch-Kümmelöl mit Phosphorchlorid, neben Phosphoroxychlorid. Farblose, bei 255° bis 260° C. destillirende Flüssigkeit; schwerer als Wasser, unlöslich darin, in Alkohol und Aether aber leicht löslich. Mit einer weingeistigen Auflösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium bildet das Chlorcuminol Chlorkalium und einen klebrigen, unangenehm riechenden Körper.

Cuminol-Kalium: $C_{20}H_{11}O_2K$. Wird, nach Chiozza[3]), erhalten, indem man Cuminol mit Kalium in einem kleinen, mit Deckel versehenen Platintiegel erhitzt. Man reinigt das Product, indem man dasselbe zwischen Fliefspapier auspresst und es einige Zeit im luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure stehen lässt,

---

[1]) Compt. rendus T. XIII, p. 438; Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLIV, S. 311.

[2]) Annal. de Chim. et de Phys. [3.] T. XX, p. 369; Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXX, S. 44.

[3]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXXXIV, S. 102.

welche das der Einwirkung des Kaliums entgangene Cuminol rasch absorbirt. Mit Cumylchlorür zusammengebracht, wird die Masse flüssig und giebt damit eine homogene Mischung, welche bei gelinder Temperaturerhöhung eine teigige Beschaffenheit annimmt, wobei sich Chlorkalium abscheidet. Durch Behandeln der Masse mit Wasser, dann mit einer Lösung von kohlensaurem Kali und zuletzt durch Schütteln mit Aether erhält man im ätherischen Auszug Cumyl (siehe diesen Art. Suppl.). — Bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf die aus dem Cuminol sich ableitende Kaliumverbindung erhält man ein unkrystallisirbares Oel, ähnlich dem Cumyl, welches sich leicht in letzteres verwandeln lässt durch Erhitzen mit einer Lösung von kohlensaurem Kali. Uebrigens scheint auch schon das Wasser allein diese Umwandlung zu bewirken, welche von keiner Gasentwickelung begleitet ist. — Durch Behandlung des Cuminol-Kaliums mit Chloracetyl ($C_4H_3O_2Cl$) und kohlensaurem Kali erhält man nur Cumyl.

Bertagnini[1]) hat neuerdings mehrere Verbindungen des Cuminols mit zweifach-schwefligsauren Alkalien dargestellt, deren chemische Constitution bis jetzt noch nicht festgestellt ist. Man kann dieselben entweder betrachten als entstanden durch bloſse Vereinigung des Cuminols mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien und Krystallisationswasser, oder man kann annehmen, dass sie gepaarte Säuren enthalten, bestehend aus der schwefligen Säure und dem Cuminol. In diesem Falle würden 2 Aeq. schwefliger Säure durch Verbindung mit 1 Aeq. Cuminol zu dem Hydrate einer einbasischen Säure, welche durch Vereinigung mit 1 Aeq. alkalischer Basis und mit Krystallwasser die in Rede stehenden Verbindungen liefert. Die von Redtenbacher und Tilley mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak und gewöhnlichem oder Oenanthyl-Aldehyd erhaltenen wasserfreien Verbindungen zeigen eine der zweiten Auffassungsweise entsprechende Zusammensetzung.

Cuminol und zweifach-schwefligsaures Ammoniak: $H_4NO.2SO_2$; $C_{20}H_{12}O_2 + 3$ aq. oder $H_4NO.C_{20}H_{11}S_2O_5 + 4$ aq. Diese Verbindung bildet sich beim Vermischen von Kümmelöl mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak und scheidet sich beim Umschütteln augenblicklich als eine krystallinische Masse aus, welche aus einer siedenden alkoholischen Lösung nach einiger Zeit in schönen, zusammengewachsenen Nadeln auskrystallisirt. Die Krystalle nehmen selbst in einer zugeschmolzenen Glasröhre, im Dunkeln aufbewahrt, nach längerer Zeit eine gelbliche Färbung an.

Cuminol und zweifach-schwefligsaures Kali: $KO.2SO_2$; $C_{20}H_{12}O_2 + 3$ aq. oder $KO.C_{20}H_{11}S_2O_5 + 4$ aq. Wird Kümmelöl mit einer nicht sehr concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Kali gelinde erwärmt, so löst sich ein groſser Theil des Cuminols, indem dasselbe mit dem schwefligsauren Kali zusammentritt; beim Erkalten scheidet sich alsdann die obige Verbindung in glänzenden Blättchen aus. Der in dem zweifach-schwefligsauren Kali unlösliche Theil des Kümmelöls ist Cymol.

Die so erhaltene Verbindung ist im Wasser nicht ohne Zersetzung löslich. Die Gegenwart von zweifach-schwefligsaurem Alkali in dem Wasser verhindert jedoch die Zersetzung, so dass die Krystalle alsdann selbst in der Wärme ohne Zersetzung gelöst werden können. — Beim

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXXXV, S. 275.

Erwärmen der Verbindung in einem Röhrchen entwickelt sich schweflige Säure und Cuminol; letzteres setzt sich in Berührung mit der Luft in weifse Kryställchen von Cuminsäure um.

Cuminol und zweifach-schwefligsaures Natron: $NaO . 2 SO_2; C_{20}H_{12}O_2 + 3$ aq. oder $NaO . C_{20}H_{11}S_2O_5 + 4$ aq. Schüttelt man das Kümmelöl mit einer Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron, so findet die Abscheidung einer butterartigen Masse statt, welche nach Verlauf von einigen Stunden gröfsere Consistenz erhält und aus obiger Verbindung mit etwas aufgesogenem Cymol besteht. Löst man diese Masse in siedendem, sehr verdünntem Alkohol, so krystallisirt die Verbindung beim Erkalten in zusammengewachsenen Nadeln aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren erhält man dieselbe rein.

Sie bildet weifse, glänzende Nadeln, welche fast gänzlich geruchlos sind, sie löst sich in der Kälte und mehr noch in der Wärme in Wasser, welches etwas schwefligsaures Salz enthält; die Lösung erleidet sehr leicht Zersetzung beim Erhitzen, sowie durch Säuren und Basen. In kaltem Alkohol und Aether, sowie in concentrirten Lösungen von schwefligsauren Salzen ist die Verbindung unlöslich; Jod und Brom zersetzen ihre Lösung, unter Bildung von Schwefelsäure und Ausscheidung des Cuminols, welches bei Ueberschuss von Brom in eine krystallisirbare, leicht schmelzbare Substanz verwandelt, die sich mit schwefligsauren Salzen verbindet und wahrscheinlich Cumylbromür ist. — Die Krystalle nehmen erst nach längerer Zeit an der Luft eine gelbliche Farbe an. Beim Erwärmen entwickelt sich schweflige Säure und Cuminol und es bleibt ein Rückstand von schwefligsaurem Salz mit etwas beigemengter Kohle. — Bertagnini ist der Meinung, dass diese Verbindung zur Trennung des Cymols vom Cuminol geeignet sey.

*Gr.*

***Cuminsäure** (Cuminylsäure). Cuminsäurehydrat. Die Cuminsäure zersetzt sich, nach Cahours[1]), bei 50° bis 60° C. mit Phosphorchlorid unter reichlicher Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure; es destillirt dann Phosphoroxychlorid und zwischen 250° und 260° C. eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, das Chlorcumyl, $C_{20}H_{11}O_2Cl$. Dasselbe siedet zwischen 258° und 260° C., hat ein specif. Gewicht von 1,070 bei 15° C., zersetzt sich an feuchter Luft, rascher aber beim Kochen mit Kali in Chlorwasserstoffsäure und Cuminsäure, liefert mit Alkohol Cuminsäureäther, mit Ammoniak Chlorammonium und Cuminamid (s. d. Artikel), mit Anilin Cuminanilid (s. d. Art. Supplement Seite 226). Cuminsäure löst sich bei gelinder Wärme in rauchender Salpetersäure; beim Kochen entwickeln sich rothe Dämpfe; fährt man einige Minuten lang damit fort und giebt dann Wasser zu, so scheidet sich Nitrocuminsäure[2]), $HO . C_{20}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\NO_4\end{matrix}\right\}O_3$, als ein schweres, gelbes, bald erstarrendes Oel ab, welches man mit Wasser wäscht und aus Alkohol umkrystallisirt. Sie wird in gelblich weifsen Krystallschuppen erhalten, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, und bildet mit den Alkalien krystallisirbare Salze. Das Ammoniak-, Kali- und Natronsalz erhält man

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXX, S. 45.
[2]) Annal. de Chim. et de Phys. [3.] T. XXV p. 36.

Digitized by Google

durch Auflösen der Säure in der betreffenden Base, das Silberoxydsalz durch Versetzen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd. Setzt man, nach Cahours [1]), geschmolzene Cuminsäure in kleinen Portionen zu einer schwach erwärmten Mischung von Schwefel- und Salpetersäure, so verschwindet die Cuminsäure ohne Gasentwickelung oder stürmische Reaction. Beim Erhitzen der Flüssigkeit tritt Entwickelung rother Dämpfe und plötzlich Trübung ein; in der Flüssigkeit hat sich dann Binitrocuminsäure, $HO.C_{20}\left\{\begin{matrix}H_9\\2\,NO_4\end{matrix}\right\}O_3$, in glänzenden, krystallinischen Flittern ausgeschieden, welche gewaschen, und dann aus Alkohol umkrystallisirt, glänzende Blättchen giebt. Diese Verbindung ist jedoch keine Säure.

Wasserfreie Cuminsäure. Von Gerhardt dargestellt [2]). Zusammensetzung: $C_{20}H_{11}O_3$. Man bereitet diese Verbindung, indem man in einem Kolben gleiche Theile getrocknetes cuminsaures Natron und Cumylchlorid erhitzt. Durch Erwärmen der resultirenden syrupartigen Masse mit Wasser löst man den grössten Theil des Chlornatriums und zieht die wasserfreie Cuminsäure mit Aether aus. Da indessen nicht immer alles Chlornatrium durch heifses Wasser gelöst wird, so ist die ätherische Lösung gewöhnlich milchig und klärt sich nicht vollständig; auch scheidet sich beim Verdunsten derselben eine gewisse Menge Chlornatrium ab, von welcher man die wasserfreie Cuminsäure dadurch reinigt, dass man den Rückstand nochmals mit Aether auszieht, filtrirt und von Neuem abdampft.

Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt alsdann die wasserfreie Cuminsäure als ein dickes, farbloses oder schwach gefärbtes Oel zurück. Sie ist geschmacklos, riecht sehr schwach, an den Geruch der Aether der fetten Säuren erinnernd. Von der Benzoësäure-Cuminsäure unterscheidet sie sich dadurch, dass sie mit der Zeit theilweise fest wird. Das Oel erfüllt sich nach und nach mit kleinen, glänzenden Rhomben, ähnlich denen der wasserfreien Benzoësäure. An feuchter Luft erfüllt sich die wasserfreie Cuminsäure mit glänzenden Blättchen von Cuminsäurehydrat und wird zuletzt ganz in letztere umgewandelt. Durch Behandlung mit Ammoniak geht die wasserfreie Cuminsäure vollständig in Cuminamid über.

Cuminsäure-Benzoësäure, wasserfreie: $C_{20}H_{11}O_3 + C_{14}H_5O_3$. Von Gerhardt dargestellt. Die Darstellung dieser Verbindung geschieht nach demselben Verfahren, wie die der wasserfreien Cuminsäure, mit Anwendung von 20 Thln. cuminsaurem Natron und 15 Thln. Chlorbenzoyl. Unter beträchtlicher Wärmeentwickelung wird die Masse zuerst flüssig; erhitzt man alsdann bis zum Verschwinden des Geruches nach Chlorbenzoyl und lässt erkalten, so erhält man eine geruchlose, schwach gefärbte Masse von syrupartiger Consistenz. Durch Behandeln mit heifsem Wasser entfernt man das Chlornatrium und erhält dann die Cuminsäure-Benzoësäure in Form eines dicken Oels, welches zur Reinigung mit kohlensaurem Natron und Wasser gewaschen und mit alkoholfreiem Aether geschüttelt wird.

Nach dem Verdunsten des Aethers, sowie der Feuchtigkeit in ge-

---

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. [3.] T. XXV, p. 86.

[2]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXXXIII, S. 114, Bd. LXXXVII, S. 57; Annal. de Chim. et Phys. [3.] T. XXXVII, p. 285.

Digitized by Google

linder Wärme stellt die Cuminsäure-Benzoësäure ein dickflüssiges, einem fetten Oele ähnliches, schwach gefärbtes und geruchloses Liquidum dar. Bei der Destillation wird dieselbe zersetzt in eine saure butterartige Masse, welche sich im Hals der Retorte verdichtet; beim Erhitzen in einem offenen Gefäfse dagegen scheint sie sich unzersetzt zu verflüchtigen. Sie ist schwerer als Wasser und sinkt darin zu Boden, ohne sich mit dieser Flüssigkeit zu mischen. Das specif. Gewicht ist 1,115 bei 23° C. Im feuchten Zustande aufbewahrt, wird sie mit der Zeit sauer. Alkalien zersetzen die Cuminsäure-Benzoësäure in cuminsaures und benzoësaures Alkali. In Ammoniak vertheilt, verwandelt sie sich in Cuminamid und Benzamid oder benzoësaures Ammoniak.

Cuminsäure-Essigsäure, wasserfreie: $C_{20}H_{11}O_3 + C_4H_3O_3$. Von Gerhardt dargestellt. Man erhält dieselbe durch blofses Zusammenbringen von cuminsaurem Natron und Chloracetyl, und Schütteln mit alkoholfreiem Aether.

Sie bildet ein neutrales Oel, ist schwerer als Wasser und riecht angenehm nach spanischem Wein. Durch Alkalien wird sie in cuminsaures und essigsaures Salz zerlegt. Im feuchten Zustande geht sie in Cuminsäurehydrat über, während das Oel zugleich den Geruch nach Essigsäure entwickelt. Bei der Destillation geht wasserfreie Essigsäure über. *Gr.*

## Cumol syn. mit Cumen.

**Cumonitril** [1]), $C_{20}H_{11}N = NH_4O \,.\, C_{20}H_{11}O_3 - 4HO$. Wird cuminsaures Ammoniak zum Schmelzen erhitzt und die geschmolzene Masse in lebhaftem Kochen erhalten, so destilliren, nach Field, mit dem Wasser Tropfen eines schwach gelblichen Oels über: geht von diesem Oel weniger über, so trennt man das Uebergegangene von dem wässerigen Destillat, setzt letzteres wieder zu dem Rückstand in der Retorte und wiederholt dieses Verfahren. Das erhaltene Oel wäscht man zuerst mit Ammoniak, darauf mit Chlorwasserstoffsäure, zuletzt mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium und rectificirt es. Das in der Mitte der Rectification Uebergehende zeigt den Siedepunkt 239° C. bei 758$^{mm}$,5 Barometerstand; es ist das Cumonitril.

Dieses ist eine farblose, das Licht stark brechende, stark und angenehm riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit, etwas löslich in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Specif. Gew. = 0,765 bei 14° C. Der Dampf brennt mit heller, stark rufsender Flamme. Starke Salpetersäure wirkt nur wenig darauf ein; nach dem Kochen mit derselben setzen sich nach einigen Tagen Krystalle von Cuminsäure ab. Beim Erhitzen mit Kalium färbt sich das Cumonitril dunkler, unter Bildung einer anderen ölartigen Verbindung; die mit Wasser behandelte Masse giebt bei der gewöhnlichen Prüfung auf Cyan einen reichlichen Niederschlag von Berlinerblau. Alkoholische Kalilösung wirkt nicht unmittelbar auf das Cumonitril ein, aber nach ein oder zwei Tagen erstarrt die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, einem Gemenge von Cuminamid und Cumonitril. *Gr.*

***Cumyl.** Formel: $C_{20}H_{11}O_2$. Von Chiozza [2]) dargestellt

---

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXV, S. 45.
[2]) Annal der Chem. und Pharm. Bd. LXXXIV, S. 102.

Wird erhalten durch Einwirkung von Cumylchlorür auf Cuminol-Kalium.; die Masse wird zuerst flüssig, bei gelinder Temperaturerhöhung teigig, unter Abscheidung von Chlorkalium. Behandelt man dieselbe zuerst mit Wasser, darauf mit einer Lösung von kohlensaurem Kali, und schüttelt zuletzt mit Aether, so enthält die obenauf schwimmende ätherische Schicht das Cumyl in Lösung.

Das Cumyl ist ein dickes Oel, schwerer als Wasser; in der Kälte besitzt es nur einen schwachen Geruch; bei gelindem Erwärmen aber entwickelt dasselbe einen angenehmen Geruch, an den der Geranien erinnernd. Es entzündet sich nur schwierig und brennt mit rufsender Flamme; erstarrt in einer Kältemischung aus Kochsalz und Eis und bildet dann eine ganz farblose, unkrystallinische Masse. Ziemlich löslich in siedendem Alkohol, in kaltem nur sehr wenig. Siedet über 300° C. und zersetzt sich dabei in Cuminsäure und andere, weniger sauerstoffhaltige Producte, während in der Retorte ein schwarzer, kohliger Rückstand bleibt. Mit einer kleinen Menge Kalihydrat erhitzt, verwandelt sich das Cumyl in cuminsaures Kali, während sich zugleich der starke, charakteristische Geruch des Cuminols entwickelt. *Gr.*

## Cumylchlorid s. Cuminsäure.

**Cyamelursäure**[1]). Zusammensetzung: $3\,\dot{H}O . C_{12}N_7\dot{H}O_2$ (Henneberg); $3\,\dot{H}O . C_{12}N_8\dot{H}O$ (Gerhardt). Von Henneberg entdeckt. Zersetzungsproduct des Mellans durch Kalilauge.

Man stellt die Cyamelursäure am besten aus dem cyamelursauren Kali dar, letzteres wird erhalten, wenn man 1 Thl. Mellankalium, 10 Thle. Kalilauge von 1,2 specif. Gewicht und 20 Thle. Wasser in der Siedhitze verdampft, und dabei das Wasser so lange erneuert, bis die concentrirte Masse nicht mehr käsig ist, sondern zu einem Brei von Krystallnadeln erstarrt. Das Mellankalium wird hierbei vollständig, unter Ammoniakentwickelung, zerlegt. Die Krystalle werden zuerst mit Kalilauge, darauf mit Weingeist ausgewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten krystallisirt das Kalisalz in farblosen, glasglänzenden, bis $^1/_8$ Zoll langen prismatischen Nadeln aus. Um hieraus die Cyamelursäure abzuscheiden, versetzt man die Lösung des Kalisalzes mit Chlorwasserstoffsäure, wobei jene in Form eines weifsen Pulvers niederfällt. Zur Reinigung der Säure löst man dieses Pulver, unter Zusatz von einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure, in kochendem Wasser, worauf sich die Cyamelursäure beim Erkalten auf dem Boden und am Rande des Gefäfses in weifsen, krystallinischen Krusten ausscheidet, aus welchen einzelne Krystalle in Prismen mit pyramidaler Endigung hervorragen (Henneberg).

Die Cyamelursäure löst sich in ungefähr 420 Thln. Wasser von 17° C., leichter in heifsem. Die trockene Säure färbt beim Reiben zwischen den Fingern stark ab, röthet Lackmus ziemlich stark und treibt beim Erwärmen Kohlensäure aus. Die krystallisirte Säure enthält 5 Aeq. Krystallwasser, welches bei 100° — 120° C. vollständig entweicht. Beim Kochen der Cyamelursäure mit Salpetersäure entsteht ein krystallinisches Product, welches Henneberg für Cyanursäure

---

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXXIII, S. 228; Jahresber. von Liebig und Kopp f. 1850. S. 365.

Digitized by Google

hält. Setzt man die trockene Säure für sich einer mäfsigen Glühhitze aus, so nimmt sie eine gelbe Farbe an; gleichzeitig entweichen Dämpfe von Cyansäure und es bildet sich ein weifses, wahrscheinlich ebenfalls aus Cyansäure bestehendes Sublimat; der gelbe Rückstand ist Mellan.
*Gr.*

Cyamelursaure Salze. Die Cyamelursäure ist eine dreibasische Säure, deren neutrale Salze daher auf 1 Aeq. Säure 3 Aeq. Basis enthalten, von welchen jedoch in den sauren Salzen 2 Aeq. durch Wasser vertreten sind. Concentrirte Mineralsäuren scheiden aus den Salzen die Cyamelursäure ab.

Cyamelursaures Ammoniak. Es krystallisirt in Nadeln, welche in Wasser sehr leicht löslich sind und zerfällt an der Luft, unter Bildung eines sauren Salzes.

Cyamelursaurer Baryt, $3\,BaO \,.\, C_{12}N_7HO_3 + HO$. Wird erhalten durch Kochen einer verdünnten Lösung des cyamelursauren Kalis mit einem Ueberschusse von Chlorbaryum. Es bildet locker über einander liegende, mikroskopische Nadeln, welche in Wasser nur sehr schwer löslich sind. Das Krystallwasser entweicht zum gröfsten Theil bei 100° C., nur eine geringe Menge scheint erst bei höherer Temperatur fortzugehen.

Cyamelursaures Eisenoxyd bildet einen gelben, voluminösen, amorphen Niederschlag, ähnlich dem phosphorsauren Eisenoxyde.

Cyamelursaures Kali (neutrales), $3\,KO \,.\, C_{12}N_7HO_3 + 6\,HO$. Wird auf oben angegebenem Wege erhalten. Es reagirt stark alkalisch, schmeckt anfangs laugenartig, dann bitter und kratzend, löst sich in 74 Thln. Wasser von 18° C. und in 1 — 2 Thln. kochenden Wassers, nicht aber in Weingeist. Seine Lösung fällt die Erden und Metalloxyde aus ihren Lösungen. Ueber Schwefelsäure und bei 100° bis 120° C. verliert das lufttrockene Salz 6 Aeq. Wasser. Es schmilzt in schwacher Glühhitze, anfangs unter Entwickelung ammoniakalischer, später saurer Dämpfe.

Saures Salz, $\left.\begin{matrix}KO\\2\,HO\end{matrix}\right\} . C_{12}N_7HO_3 + 4\,HO$. Setzt man zu einer mäfsig concentrirten, am besten etwas erwärmten Lösung des vorigen Salzes Essigsäure, so scheidet sich dieses saure Salz in dünnen, im Sonnenlichte irisirenden Blättchen aus. Aus einer kochenden Lösung krystallisirt dasselbe beim langsamen Erkalten in concentrischen Drusen von Krystallnadeln. Dieses Salz ist in Wasser etwas leichter löslich als die Säure; es reagirt sauer. Beim Glühen des trockenen Salzes treten dieselben Erscheinungen ein, wie beim Glühen der Säure; nur kommt hier der gelbe Rückstand zum Flusse. Das Krystallwasser entweicht bei 120° — 130° C.

Cyamelursaures Kupferoxyd ist bläulich weifs, körnig krystallinisch; löslich in Ammoniak.

Cyamelursaures Natron. Krystallisirt in Nadeln und ist in Wasser sehr leicht löslich.

Cyamelursaures Silberoxyd, $3\,AgO \,.\, C_{12}N_7HO_3 + 2\,HO$. Eine weifse, leicht zerreibbare Masse, welche bei 130° C. noch eine geringe Menge Wassers zurückhält. Beim Glühen bleibt metallisches Silber zurück.
*Gr.*



Digitized by Google

*Cyan. Die Versuche von Fownes[1]) sowie von Bunsen und Playfair[2]) haben die Möglichkeit der Erzeugung des Cyans aus dem Stickstoff der Luft aufser Zweifel gestellt, indem sie beobachteten, dass kohlensaures Kali, innig gemengt mit Kohle und erhitzt in einem glühend heifs zugeführten Strome von Stickgas, bei einer Temperatur, bei der das Kalium reducirt wird, sich vollständig in Cyankalium verwandelt. — Erhitzt man, nach Kemp[3]), ein inniges Gemenge von 6 Thln. vollkommen trockenem Ferrocyankalium mit 9 Thln. Quecksilberchlorid in einer Glasretorte, so entwickelt sich Cyangas, gleichzeitig destillirt Quecksilber über und in der Retorte bleibt ein dunkler Rückstand, ein Gemenge von Chlorkalium und Cyaneisen.

Verpufft man ein Gemenge von Sauerstoffgas mit Cyangas im Eudiometer, so zeigt sich, dass die Verbrennung stets unvollkommen bleibt. Vollständig geht dieselbe aber von statten, wenn man dem Gasgemenge eine gewisse Menge Knallgas hinzufügt. *Gr.*

*Cyan, quantitative Bestimmung. Liebig[4]) bedient sich zur Bestimmung des Blausäuregehaltes in einer alkalischen Flüssigkeit einer titrirten Silberlösung, welche nach folgendem Verhältnisse bereitet wird. Es werden 63 Gran geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd in 5937 Gran Wasser aufgelöst und in dieser Weise 6000 Gran einer Flüssigkeit erhalten, von welcher 300 Gran einem Gran wasserfreier Blausäure entsprechen. Diese Methode beruht darauf, dass eine mit Kali und einigen Tropfen einer Kochsalzlösung versetzte blausäurehaltige Flüssigkeit Cyankalium enthält, in welchem Silberoxyd oder Chlorsilber bis zu dem Punkte löslich sind, wo sich die aus gleichen Aequivalenten Cyankalium und Cyansilber bestehende Doppelverbindung gebildet hat, welche durch überschüssiges Alkali keine Zersetzung erfährt. Weifs man nun, wie viel der titrirten Silberlösung man dem Volum oder Gewichte nach einer alkali- und blausäurehaltigen Flüssigkeit hat zusetzen müssen, bis zur Entstehung des Niederschlages, so kennt man damit den Cyan- oder Blausäuregehalt der Flüssigkeit.

Kommen Cyanwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure gemeinschaftlich in einer Lösung vor, so bestimmt man die Mengen beider auf folgende Weise: In einem bestimmten Theile der Auflösung fällt man durch salpetersaures Silberoxyd gemeinschaftlich Cyansilber und Chlorsilber, und bestimmt nach dem Trocknen bei 100° C. das Gewicht beider. Zu einem anderen bestimmten Theile setzt man eine Auflösung von Borax, dampft zur Trockne ab und erhitzt den trockenen Rückstand, aber nicht bis zum Schmelzen des Salzes. Die Cyanwasserstoffsäure ist dadurch vollständig verflüchtigt worden, aber die Chlorwasserstoffsäure hat sich zu Chlornatrium verbunden und kann ihrer Menge nach als Chlorsilber bestimmt werden. — Heisch[5]) entwickelt das Cyan, zu seiner quantitativen Bestimmung im Cyanquecksilber, in der Form von Blausäure, indem er die Cyanverbindung in einem Gasentwickelungsapparat mit Zink, Wasser und Schwefelsäure in Berührung

[1]) Journal f. prakt. Chem. Bd. 26, S. 412.
[2]) Ebendaselbst Bd. 42, S. 397.
[3]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLVIII, S. 150.
[4]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXXVII, S. 102.
[5]) Chem. Soc. Qu. J. II, p. 219, und Liebig und Kopp Jahresbericht, 1849. S. 580.

Digitized by Google

bringt und die entwickelte Blausäure in salpetersaures Silberoxyd leitet; das gefällte Cyansilber wird dann getrocknet und gewogen.

In vielen Cyanverbindungen lässt sich das Cyan auf die Weise bestimmen, dass man es durch Chlorwasserstoffsäure austreibt. Das mit dem Cyan verbunden gewesene Metall bleibt dann als Chlormetall zurück, aus dessen Gewicht sich das des Metalls ergiebt.

Cyanverbindungen, welche der Einwirkung der Säuren widerstehen, können durch Behandlung mit Chlorgas zersetzt werden. Man erhitzt entweder die trockene Cyanverbindung in einem Strome von Chlorgas, oder man dampft mit Königswasser zur Trockne ab. Sind die Metalle in ihren Verbindungen mit Chlor dann leicht durch Wasserstoffgas reducirbar, so können sie dadurch auch leicht ihrer ganzen Menge nach bestimmt werden.

Die Menge des Krystallwassers in den Cyanverbindungen lässt sich in vielen Fällen sehr leicht wie bei anderen Salzen durch gelindes Erhitzen oder durch Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure bestimmen, in anderen Fällen aber sehr genau zugleich bei der Bestimmung des Cyans durch Verbrennung mit Kupferoxyd finden.

In den cyansauren Salzen wird die Menge des Cyans wie in den Cyanverbindungen bestimmt. Die Menge der Basis ist hier indessen leichter zu ermitteln, als die Menge des Metalls in den Cyanverbindungen, da die Cyansäure im Allgemeinen die Abscheidung und quantitative Bestimmung der Basen durch gewöhnliche Reagentien nicht verhindert. Wöhler hat die Menge der Basis in den cyansauren Salzen als Chlormetall bestimmt, indem er eine gewogene Menge der cyansauren Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure behandelte. Hat man aber ein festes cyansaures Salz zu untersuchen, so kann man über eine gewogene Menge desselben trockenes Chlorwasserstoffgas leiten, während es durch eine Spirituslampe erhitzt wird.

Da die Cyansäure in ihren in Wasser auflöslichen Verbindungen leicht in Ammoniak und Kohlensäure zerfällt, und die mit der Cyansäure verbundenen Basen dadurch in kohlensaure Salze verwandelt werden, so kann man, nach Wöhler, auch diese Eigenschaft bei der Untersuchung derselben benutzen. Es wird das Salz in einem Platintiegel angefeuchtet, gelinde eingetrocknet und geglüht; man wiederholt dies noch einmal und erhält dann, unter Entwickelung von Ammoniak, die Basis des cyansauren Salzes an Kohlensäure gebunden. *Gr.*

## *Cyanäthyl s. Aethylcyanür, S. 72.

***Cyanamid**, $\text{Ɛy} . NH_2$ oder $N\left\{\begin{matrix}H_2\\ \text{Ɛy}\end{matrix}\right.$. Das bequemste Verfahren, um diese Verbindung darzustellen, besteht, nach Cloëz und Canizzaro [1]), darin, einen Strom von gasförmigem Cyanchlorid in eine Auflösung von Ammoniakgas in wasserfreien Aether zu leiten; es scheidet sich Salmiak ab, welchen man durch Filtriren trennt; bei dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade erhält man als Rückstand vollkommen reines Cyanamid. Dieses ist weifs, krystallisirbar; schmilzt bei 40° C., kann aber noch weit unter dieser Temperatur flüssig bleiben. Gegen 150° C. wird es plötzlich, unter starker Wärmeentwickelung, fest, behält dabei dieselbe Zusammensetzung, zeigt aber nun ganz die

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXXVIII, S. 229.



Digitized by Google

Eigenschaften des Melamins. An trockener Luft verändert es sich nicht; Wasser löst es mit Leichtigkeit; Alkohol und wasserfreier Aether lösen es ohne Zersetzung; von den Alkalien aber wird es zersetzt. Mit einigen Säuren, namentlich Salpetersäure, bildet es krystallisirbare Verbindungen. *Gr.*

Cyanäthylamid, $Cy.C_4H_6N = C_2\left\{\begin{matrix}H_6\\Cy\end{matrix}\right\}N$. Diese von Cloëz und Canizzaro [1]) entdeckte Verbindung entsteht durch Einwirkung von Chlorcyan auf Aethylamin. *Gr.*

Cyanamylamid, $Cy.C_{10}H_{12}N = C_{10}\left\{\begin{matrix}H_{12}\\Cy\end{matrix}\right\}N$. Entsteht nach Cloëz und Canizzaro [2]) durch Einwirkung von Chlorcyan auf Amylamin. *Gr.*

Cyanbibromid, $CyBr_2$. Von Serullas entdeckt; bildet sich, wenn man 3 Thle. Brom mit 1 Thl. wasserfreier Cyanwasserstoffsäure zusammenbringt; besitzt einen mäuseähnlichen Geruch. *Gr.*

Cyanbromid-Ammoniak. Existirt, nach Bineau, in zwei Verhältnissen: a) Flüssiges, $6NH_3 + CyBr$, wird erhalten, wenn man Bromcyan in Ammoniakgas bringt und vollständig damit sättigt. Es bildet eine farblose, nach Ammoniak riechende Flüssigkeit, die schon an der Luft einen Theil desselben verliert, wobei sie übergeht in b) die feste Verbindung: $2NH_3 + CyBr$. Diese bildet ein weifses Pulver oder farblose Nadeln, ist geruchlos, schmeckt äufserst scharf, löst sich leicht in Wasser, verändert sich nicht an der Luft; sie schmilzt bei anfangendem Glühen, kommt ins Sieden, entwickelt dabei Ammoniak, dann Ammoniumbromür und, im Rückstande bleibt Mellan. *Gr.*

*Cyanchlorid. Bouis [3]) erhielt durch Einwirkung des Chlors auf eine kochend gesättigte Lösung von Cyanquecksilber im directen Sonnenlichte nach einiger Zeit Tropfen eines schweren, gelben Oels. Es bildet sich aufserdem hierbei Quecksilberchlorid, Salzsäure und Salmiak, die gelöst bleiben; Chlorcyan, Stickstoff und Kohlensäure entweichen. Chlorcyangas bildet sich ebenfalls, wenn man Chlorgas in eine Lösung von Cyankalium leitet.

Nach Wurtz [4]) leitet man zur Darstellung reinen Cyanchlorids einen langsamen Strom von Chlorgas in verdünnte Cyanwasserstoffsäure, welche sorgfältig auf 0° C. erkaltet wird. Alsbald scheidet sich aus der Flüssigkeit eine specifisch leichtere Schicht von Cyanchlorid-Cyanwasserstoff aus. Wenn kein Chlor mehr absorbirt wird, so vereinigt man die in der Vorlage condensirte Flüssigkeit mit der aus der Blausäure abgeschiedenen Schicht, wäscht sie mit eiskaltem Wasser und behandelt sie darauf mit einem Ueberschusse von rothem Quecksilberoxyd, wobei man das Gefäfs durch eine Kältemischung gut abzu-

---

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXXVIII, S. 230.
[2]) Ebendaselbst.
[3]) Annal. de Chim. et de Phys. [3.] T. XX, S. 446; Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXIV, S. 305.
[4]) Compt. rend. T. XXIV, p. 486 und Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXIV, S. 308; Bd. LXXIX, S. 280.

Digitized by Google

kühlen hat, damit die Einwirkung des chlorhaltigen Productes auf das Quecksilberoxyd nicht zu heftig wird, was leicht geschehen kann und wodurch eine theilweise Reduction des letzteren erfolgt. Das Quecksilberoxyd zerlegt hierbei die obige Verbindung in Chlorcyan, Cyanquecksilber und Wasser. Durch Zusatz von Chlorcalcium wird das Chlorcyan getrocknet; bei der nachherigen Destillation lässt man die Dämpfe durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre streichen. Das so gereinigte Chlorcyan verdichtet sich in einem auf 0° C. erkalteten Kolben leicht.

Im reinen Zustande ist es eine sehr bewegliche, vollkommen farblose Flüssigkeit, welche einen im höchsten Grade zu Thränen reizenden Geruch besitzt und schwerer als Wasser ist, in welchem es sich nur sehr wenig löst. Es krystallisirt bei 5 — 6° unter Null und siedet bei + 15°,5 C. Sein Dampf ist nicht entzündlich. Genau nach obigem Verfahren dargestellt, lässt es sich jahrelang ohne Veränderung aufbewahren und bleibt vollkommen klar, ohne in die feste Modification $C_6N_3Gl_3$ überzugehen. Leitet man dagegen einen Ueberschuss von Chlor in verdünnte Blausäure, und destillirt die sich abscheidende, gewöhnlich gelb gefärbte Flüssigkeit einfach ab, ohne sie zu waschen und mit Quecksilberoxyd zu behandeln, so erhält man ein unreines Product, welches sich leicht in Krystalle von festem Chlorcyan verwandelt. Ebenso verhält sich das durch Behandlung von trockenem Cyanquecksilber mit Chlorgas erhaltene Cyanchlorid. Nach Wurtz kann man dem so dargestellten unreinen Präparate durch Waschen die Eigenschaft nehmen, sich in die isomere Modification $C_6N_3Gl_3$ zu verwandeln.

In dem gelben, unreinen Oele bilden sich, nach Bouis, im trockenen wie im feuchten Zustande nach einiger Zeit Krystalle von anderthalb Chlorkohlenstoff; er stellt für dieses Oel die Formel $C_6N_2Gl_7$ auf. Bei gelindem Erwärmen fängt dasselbe an zu kochen, unter Entwickelung von Stickstoff und etwas Kohlensäure; zugleich geht eine farblose Flüssigkeit über, welche bei ruhigem Stehen Krystalle von Chlorkohlenstoff, $C_2Gl_3$, absetzt. Auch diese Flüssigkeit ist schwerer als Wasser und von starkem, angreifendem Geruche; sie löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und noch leichter in Aether, siedet gegen 85° C., doch bleibt der Siedepunkt nicht constant. Sie ist nach der Formel $C_{10}N_2Gl_{11}$ zusammengesetzt (Bouis). — Salpetersäure wirkt auf das erstere Oel, $C_6N_2Gl_7$, bei gelindem Erwärmen äußerst heftig ein. Unter starkem Sieden entwickeln sich Stickstoff, Kohlensäure und salpetrige Dämpfe, vermischt mit anderen, gelben, stark riechenden Dämpfen. Durch Destillation erhält man Krystalle von Chlorkohlenstoff, $C_2Gl_3$, sowie eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche einen weit stärkeren Geruch als die vorhergehenden Substanzen besitzt. Bouis fand ihre Zusammensetzung $= C_6N_2Gl_7O_2$.

Die wässerige Lösung des reinen Chlorcyans wird durch Silbersalze nicht gefällt. Bei Zusatz von etwas Kalilauge und Salpetersäure findet ein Aufbrausen statt; die neutralisirte Flüssigkeit fällt nun Silbersalze, vielleicht in Folge einer Zersetzung der Flüssigkeit in Cyansäure und Chlorwasserstoffsäure.

Das Cyanchlorid löst sich in jedem Verhältniss in Alkohol; überlässt man diese Lösung mehrere Tage sich selbst, so setzen sich bald Krystalle von Chromammonium ab, deren Menge mehr und mehr zu-

Digitized by Google

nimmt. Verschliefst man wässerigen, mit Chlorcyan gesättigten Alkohol hermetisch in einen Kolben und setzt diesen dem Sonnenlichte aus, oder taucht ihn in ein auf 80° C. erwärmtes Wasserbad, so erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit den genannten Krystallen; der starke Geruch nach Chlorocyan verschwindet und an seiner Stelle tritt ein eigenthümlicher, ätherartiger auf. Die Flüssigkeit enthält eine kleine Menge Chloräthyl, Urethan und Kohlensäureäther (Wurtz). Durch Einwirkung von Chlorcyan auf Amylalkohol bilden sich, unter Abscheidung von Chlorammonium, Chloramyl und Amylurethan (Wurtz). Lässt man Chlorcyan auf Holzgeist einwirken, so findet gleichfalls eine Abscheidung von Chlorammonium statt, und bei der Destillation des Filtrates geht zwischen 140° und 190° eine Flüssigkeit über, aus welcher sich Krystalle von Urethylan absetzen (Echevarria). Durch Einwirkung des Chlorcyans auf Toluidin entsteht, nach Wilson, Metoluidin. *Gr.*

Cyanchlorid-Aethyloxyd — Chlorcyanäther — $2\,C_4H_5O\,.\,CyCl$; von Aimé entdeckt. Wird dargestellt, indem man trockenes Chlorgas in absoluten Alkohol, welcher Cyanquecksilber enthält, streichen lässt, das Product in einer erkälteten Röhre auffängt und mit Wasser vermischt. Es besitzt ein specif. Gewicht von 1,12, ist unlöslich in Wasser, löst sich dagegen leicht in Alkohol und Aether, kocht unter 50° C. und zersetzt sich durch Kochen mit Wasser. *Gr.*

Cyanchlorid-Antimonchlorid entsteht, nach Klein [1]), wenn man gasförmiges Cyanchlorid in Antimonchlorid leitet; hierbei erwärmt sich die Flüssigkeit gelinde, wird trübe und erfüllt sich allmälig mit feinen Krystallen. Nach der Sättigung bildet die Verbindung eine fein krystallinische weifse Masse. Sie lässt sich nur zum Theil unzersetzt sublimiren, indem der gröfste Theil des Cyanchlorids entweicht. Von Wasser wird sie sogleich zersetzt; mit Ammoniakgas vereinigt sie sich unter Erwärmung zu einem gelben, pulverigen Körper. *Gr.*

Cyanchlorid-Cyanwasserstoff — Chlorcyanwasserstoff — s. Cyanwasserstoff.

Cyanchlorid-Eisenchlorid, ebenfalls von Klein dargestellt. Sublimirtes Eisenchlorid nimmt das Cyanchloridgas auf und schmilzt dabei zu einer schwarzen Masse. Beim Erwärmen schmilzt sie unter Aufblähen und Verlust von Cyanchloridgas. Bemerkenswerth ist es, dass hierbei auch festes Cyanchlorid in Krystallen sublimirt erhalten wird. *Gr.*

Cyanchlorid-Methyloxyd, $2\,C_2H_3O\,.\,CyCl$. Diese von Aimé entdeckte Verbindung wird, wie das Cyanchlorid-Aethyloxyd, durch Einwirkung von Chlorcyan auf Holzgeist erhalten. Das specif. Gewicht derselben beträgt 1,25; ihr Siedepunkt liegt auch unter 50° C. *Gr.*

Cyancumidin s. Cumidin.

---

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXXIV, S. 87.

Digitized by Google

Cyanjodid-Ammoniak, $Cy\,I + NH_3$, von Bineau entdeckt, bildet sich durch Zusammenbringen von Cyanjodid mit Ammoniakgas. Die Verbindung ist flüssig, siedet bei 50° C., entwickelt viel Ammoniak und wird fest, krystallinisch. Der feste Körper schmilzt in der Hitze, unter Entwickelung von Ammoniak, Wasser, Jod und Jodammonium; im Rückstande bleibt ein gelber Körper, Mellon.

*Gr.*

Cyanomethylamid, $Cy.C_2H_4N = C_2\left\{\begin{matrix}H_4\\Cy\end{matrix}\right\}N$, von Cloëz und Canizzaro entdeckt, entsteht durch Einwirkung von Chlorcyan auf Methylamin. *Gr.*

Cyanoxydhydrat wird von Völckel das Oxamid genannt, da sich dieses $= NH_2 + C_2O_2$ auch als $C_2NHO + HO$ betrachten lasse. *Gr.*

Cyanoxysulfid, $C_8N_4S_6 + 2HS$, nennt Völckel den gelben Körper, welcher durch Chlor aus Schwefelcyankalium, bei Gegenwart von Wasser erhalten wird. *Gr.*

*Cyansaure Salze. Diese Verbindungen entstehen durch Oxydation der Cyanmetalle, oder durch Behandlung des Cyans mit starken Basen, in welchem letzteren Falle sie in Gemeinschaft mit Cyanmetallen erzeugt werden. Die cyansauren Salze der Alkalien sind auflöslich in Wasser, sowie auch die der alkalischen Erden und vieler Metalloxyde. Fällt man jedoch die Auflösungen der in Wasser unlöslichen Salze mehrerer Metalloxyde mit einer Auflösung von cyansaurem Alkali, so erhält man statt eines unlöslichen cyansauren Metalloxyds ein kohlensaures Salz. Die Auflösungen der cyansauren Alkalien zersetzen sich sehr bald nach ihrer Bereitung in Ammoniak und zweifach-kohlensaures Alkali; bei Ausschluss von Feuchtigkeit können jedoch die cyansauren Alkalien, ohne sich zu zersetzen, geglüht werden.

Cyansaures Aethyloxyd[1]): $C_4H_5O \,.\, CyO + 2$ aq. Von Wöhler und Liebig zuerst beobachtet beim Sättigen von Alkohol oder Aether mit den Dämpfen des Cyansäurehydrats neben dem Cyanursäureäther.

Destillirt man cyansaures Kali mit ätherschwefelsaurem Kali, so bildet sich, nach Wurtz[2]), neben cyanursaurem Aethyloxyd auch cyansaures Aethyloxyd. Da die erstere Verbindung sehr flüchtig ist, die letztere dagegen erst bei sehr hoher Temperatur siedet, so lassen sich beide leicht von einander trennen. Durch mehrmalige Destillation über Chlorcalcium gereinigt, ist das cyansaure Aethyloxyd eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von äufserst angreifendem, zu Thränen reizendem Geruche. Es ist leichter als Wasser; seine Dampfdichte = 2,4. Mit Wasser in Berührung gebracht, entwickelt sich Kohlensäure und man erhält einen neuen, in Wasser und Alkohol löslichen, krystallinischen Körper von der Zusammensetzung: $C_{10}H_{12}N_2O_2$.

---

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LIV, S. 370.
[2]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXXI, S. 327.

Digitized by Google

Cyansaures Aethyloxyd-Ammoniak — Metacetylharnstoff — $C_4H_5O \,.\, \dot{C}yO + NH_3$. Diese von Wurtz[1]) entdeckte Verbindung entsteht beim Behandeln des cyansauren Aethyloxyds mit flüssigem Ammoniak, wobei sich ersteres unter Wärmeentwickelung auflöst. Beim Verdampfen der Flüssigkeit erhält man schöne, prismatische Krystalle, die sehr leicht schmelzen und von Wasser, wie von Alkohol leicht aufgenommen werden.

Cyansaures Amyloxyd: $C_{10}H_{11}O \,.\, \dot{C}yO$. Von Wurtz[2]) dargestellt durch Destillation von 2 Thln. amylätherschwefelsaurem Kali mit 1 Thl. cyansaurem Kali. Das Destillat ist ölartig und, wenn eine namhafte Menge cyansaures Amyloxyd darin enthalten ist, ziemlich flüssig; es siedet bei 100° C.

Cyansaures Amyloxyd-Ammoniak — Amylharnstoff — $C_{10}H_{11}O \,.\, \dot{C}yO + NH_3$. Von Wurtz entdeckt; entsteht durch Auflösen von cyansaurem Amyloxyd in wässerigem Ammoniak, in Form von länglichen Blättchen.

Cyansaures Kali. Man bereitet sich dieses Salz nach Clemm[3]) am zweckmäfsigsten, indem man der geschmolzenen und etwas erkalteten, aber noch flüssigen Masse von 8 Thln. Blutlaugensalz und 3 Thln. kohlensaurem Kali nach und nach mit der Vorsicht 15 Thle. Mennige zusetzt, dass die Temperatur sich nicht zu hoch steigert. Man setzt den Tiegel alsdann nochmals ins Feuer, rührt um, giefst aus und lässt erkalten. Will man das Salz zu Harnstoff verwenden, so laugt man geradezu mit kaltem Wasser aus, löst in dem letzten Waschwasser das schwefelsaure Ammoniak (bei obigem Verhältniss 8 Theile), dampft die gemischten Flüssigkeiten ab und verfährt wie gewöhnlich. Vorhandenes Blutlaugensalz entfernt man leicht in der weingeistigen Lösung durch vorsichtigen Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxyd und Abgiefsen der klaren Lösung von dem gebildeten Berlinerblau. 8 Thle. wasserfreies Blutlaugensalz liefern so 4 bis 5 Thle. Harnstoff.

Cyansaures Methyloxyd, $C_2H_3O \,.\, \dot{C}yO$. Diese von Wurtz[4]) entdeckte Verbindung wird erhalten durch Destillation von cyansaurem Kali mit methyloxydschwefelsaurem Kali. Es ist ein flüchtiger Körper, welchen man durch Destillation von dem gleichzeitig gebildeten, weit weniger flüchtigen cyanursauren Methyloxyd trennen kann.

Cyansaures Methyloxyd-Ammoniak[5]) — Acetylharnstoff — $C_2H_3O \,.\, \dot{C}yO + NH_3$. Von Wurtz entdeckt. Entsteht durch Auflösen von cyansaurem Methyloxyd in wässerigem Ammoniak und krystallisirt aus dieser Lösung aus. In Berührung mit Wasser zerfällt es in Kohlensäure und einen festen, krystallisirbaren Körper, welcher mit der Ammoniakverbindung des cyansauren Aethyloxyds isomer ist.

Cyansäure-Chlorwasserstoffsäure, $HO \,.\, \dot{C}yO + H\dot{C}l$,

---

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXXI, S. 328 und 330.
[2]) Instit. 1849. S. 258 und Liebig und Kopp Jahresber 1849. S. 428.
[3]) Liebig und Kopp Jahresber. 1847 und 1848. S. 476 und Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXVI, S. 382.
[4]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXXI, S. 328.
[5]) Ebendaselbst S. 329.

Digitized by Google

bildet sich, nach Wöhler[1]), wenn man cyansaures Kali, oder noch besser cyansaures Silberoxyd trocken mit Chlorwasserstoffgas behandelt, es destillirt als eine farblose Flüssigkeit über, welche an der Luft raucht, einen heftigen, an den beider Säuren erinnernden Geruch besitzt und bei gewöhnlicher Temperatur allmälig erstarrt, indem Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure entweichen und Salmiak nebst Cyanamelid zurückbleiben. In der Wärme verwandelt sich diese Verbindung in Chlorwasserstoffsäure und Cyanamelid; mit Wasser zusammengebracht, entwickelt sie Kohlensäure und Salmiak bleibt zurück; mit Alkohol setzt sie sich in Chlorwasserstoffsäure und Cyanursäureäther um. *Gr.*

## Cyantoluidin s. Toluidin.

***Cyanursäure.** Wöhler[2]) hält in Folge der näheren Untersuchung ihrer Salze die Cyanursäure für eine zweibasische Säure $= 2\,\dot{H}O \,.\, C_6N_3HO_4$, für eine gepaarte Cyansäure, worin der mit Cyansäurehydrat oder der unlöslichen Cyansäure isomere Paarling — $C_2HNO_2$, das Berzelius'sche Urenoxyd — mit 2 Aeq. Cyansäure verbunden ist.

Erhitzt man, nach de Vry[3]), chlorwasserstoffsauren Harnstoff auf 145° C., so zerfällt er in Salmiak und in reine Cyanursäure.

Cyanursaures Aethyloxyd — Cyanursäure-Aether — $3\,C_4H_5O \,.\, Cy_3O_3$, wird, nach Wurtz[4]), erhalten durch Destillation von cyansauren Kali mit ätherschwefelsaurem Kali. Diese Verbindung verdichtet sich im Halse der Retorte und in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen Krystallen rein erhalten wird. Der Cyanursäureäther schmilzt bei 85°C. zu einer farblosen Flüssigkeit von gröfserem specif. Gewichte, als das Wasser, siedet bei 276°C., und verdampft unzersetzt. Er ist wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Nach Limpricht[5]) enthält jedoch diese Verbindung weder Cyanursäure noch Aethyloxyd, da bei der Behandlung derselben mit Kalilauge nicht Cyanursäure und Alkohol, sondern Kohlensäure und Aethylamin erhalten werden. Der Bildung dieser Producte geht noch die eines andern Körpers voran. Kocht man nämlich den Cyanursäureäther anstatt mit Kalilauge mit Barytwasser, so nimmt derselbe 3 Aeq. Wasser auf, giebt 3 Aeq. Kohlensäure an den Baryt ab und es bleibt ein terpentinartiger Körper von der Zusammensetzung $C_{15}H_{18}N_3O_3$, welcher bei 170°C. zum Theil unverändert übergeht, zum Theil aber sich in 1 Aeq. Aethylamin und einen andern, weniger flüchtigen Körper umsetzt. $C_{15}H_{18}N_3O_3$ zerfällt in $C_4H_7N + C_{11}H_{11}N_2O_3$. Der letztere Körper zeigt weder saure noch alkalische Eigenschaften, schmilzt bei 106°C. und sublimirt bei etwa 250°C. Mit Kalilauge gekocht nimmt er Wasser auf und zerfällt in Kohlensäure und Aethylamin.

---

[1]) Annal. der Chem. und Pharm Bd. XLV, S. 357.
[2]) Annal. der Chem, und Pharm. Bd. LXII, S. 241.
[3]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXI, S. 249.
[4]) Compt. rend. T. XXVI, p. 368.
[5]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXXIV, S. 208.

Digitized by Google

Limpricht hat noch die Bildung eines andern Körpers beobachtet, welcher bei der Bereitung des Wurtz'schen Cyanuräthers erhalten wird, und als nach der Formel $\left.\begin{matrix}2\,C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}C_6N_3O_3$ zusammengesetzt betrachtet werden kann. Er geht am Ende der Operation mit Methylamin verbunden über. Diese Verbindung ist nicht krystallisirbar, durch Kochen mit Barytwasser wird sie zerlegt, das Methylamin entweicht und der neue Körper krystallisirt in sechsseitigen Säulen; er ist löslich in Wasser, Weingeist und Aether; die wässerige Lösung reagirt sauer. Bei 173° schmilzt er und lässt sich bei höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Das Silbersalz hat die Formel: $AgO \cdot C_{14}H_{10}N_3O_5$. Die Constitution dieses Körpers ist noch unbekannt.

Cyanursaures Amyloxyd, $3\,(C_{10}H_{11}O) \cdot 2\,(Cy_3O_3) + 9\,HO$, von Schlieper [1]) dargestellt. Man erhitzt vollkommen trockene Cyanursäure und leitet die sich bildenden Cyansäuredämpfe in wasserfreies Fuselöl, welches dieselben unter bedeutender Wärmeentwickelung aufnimmt. Das Salz bildet schneeweifse, sehr voluminöse, schuppige Krystalle mit Perlmutterglanz, fühlt sich fettig an und ist vollkommen geruch- und geschmacklos. Unlöslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, sowie in Alkohol und Aether. Durch Alkalien erhält man in der Wärme daraus mit Leichtigkeit Fuselöl; Ammoniak, Salpetersäure, Chlor, Brom und Schwefelwasserstoff wirken nicht darauf ein. Bei gelindem Erwärmen schmilzt das Salz, und sublimirt unverändert bei einer etwas höheren Temperatur. Ueber 100° C. erwärmt, zerlegt sich die Verbindung gerade auf in ihre Bestandtheile, indem das Fuselöl entweicht und Cyanursäure zurückbleibt.

Cyanursaures Chinin, von Elderhorst dargestellt, ist ein weifses, amorphes Salz, das weder aus seiner Lösung in Wasser, noch aus der in Alkohol krystallisirt.

Cyanursaures Cinchonin, von Elderhorst dargestellt durch Auflösen von frisch gefälltem Cinchonin in einer siedenden, gesättigten Lösung von Cyanursäure. Es krystallisirt in flachen, vierseitigen, geschobenen Säulen, ist in Wasser schwer löslich, in Aether und Alkohol unlöslich. Bei 200° C. erleidet es Zersetzung.

Cyanursaures Kupferoxyd-Ammoniak, hat, nach Wöhler [2]), wahrscheinlich die Formel: $2\,CuO \cdot Cy_3O_3 \cdot HO + 2\,NH_3 + 3\,HO$. Vermischt man eine warme Lösung von Cyanursäure in sehr verdünntem Ammoniak mit einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in Ammoniak, so scheidet sich, in dem Maafse wie die Flüssigkeit erkaltet, ein veilchenblaues Salz in kleinen Krystallen ab; es ist in Wasser unlöslich, in Ammoniak kaum löslich; an der Luft unveränderlich. Bei 100° C. entwickelt es Ammoniak, bei 230° C. wird dasselbe dunkelolivengrün, ohne dass die Krystalle zerfallen; bei noch stärkerem Erhitzen wird es plötzlich hellgelb, fängt dann Feuer und verglimmt zu Kupferoxyd. Das olivengrüne Salz, welches nach dem Erhitzen bis 230° C. zurückbleibt, ist, nach Wöhler, wahrscheinlich das ammoniak- und wasserfreie Ammonium-Kupferoxydsalz: $2\,CuO, NH_4O \cdot Cy_3O_3 + HO$.

Cyanursaures Methyloxyd, $3\,C_2H_3O \cdot Cy_3O_3$, wird, nach

---

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LIX, S. 23.
[2]) Annal. der Chem. und Pharm Bd. LXII, S. 250.

Digitized by Google

Wurtz, durch Destillation von cyanursaurem oder cyansaurem Kali mit methylätherschwefelsaurem Kali erhalten. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es kleine, farblose, gegen 140° C. schmelzende, bei 295° C. verdampfende Krystalle.

Cyanursaures Morphin, von Elderhorst entdeckt, wird in farblosen, schmalen, ziemlich langen, concentrisch gruppirten Prismen erhalten.

Cyanursaures Silberoxyd-Ammoniak, $2\,AgO\,.\,(Cy_3O_3\,.\,HO) + 2\,NH_3$, von Wöhler[1]) entdeckt. Es entsteht, wenn man das neutrale cyanursaure Silberoxyd mit concentrirtem Ammoniak digerirt. Dasselbe löst sich nicht darin auf, ändert aber sein Ansehen. Schon bei 60° C. fängt diese Verbindung an, Ammoniak zu entwickeln, welches zwischen 200° und 300° C. vollständig weggeht.

Cyanursaures Silberoxyd-Kali, von Wöhler erhalten durch Digestion von cyanursaurem Silberoxyd mit Kalilauge. Diese Verbindung besteht wahrscheinlich zu einem Drittel der Basis aus Kali; sie schmilzt während ihrer Zersetzung, kocht und hinterlässt ein Gemenge von Silber, kohlensaurem und cyansaurem Kali.

Aufserdem erhielt Wöhler aus der vom dreibasisch-cyanursauren Silberoxyd abfiltrirten Flüssigkeit beim Erkalten derselben eine weifse Verbindung, die wahrscheinlich die Formel $3\,AgO\,.\,(Cy_3O_3\,.\,HO) + 3\,NH_4O\,.\,(Cy_3O_3\,.\,HO)$ hat, und bei 250° C. 2 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Wasser verliert. Sie entsteht auch, wenn man salpetersaures Silberoxyd und krystallisirtes cyanursaures Ammoniak heifs vermischt und den Niederschlag mit der Flüssigkeit kocht. — Durch Kochen von cyanursaurem Bleioxyd mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht ein Salz von der Formel: $(2\,AgO\,.\,PbO)\,.\,(Cy_3O_3\,.\,HO) + HO$. *Gr.*

*Cyanwasserstoffsäure. Ein wesentlicher Umstand bei Bereitung der wasserfreien Blausäure, welcher in der Bd. II, Seite 406 gegebenen Zeichnung verfehlt wurde, ist, dass der Hals der Retorte in einem Winkel von ungefähr 45° aufrecht gestellt, und zuweilen selbst schwach abgekühlt wird, damit sich hier das meiste Wasser condensire und wieder zurückfliefse. Dann hat man ein Zerfliefsen des Chlorcalciums nicht zu befürchten. Indessen ist es gut, zwischen dem Retortenhalse und dem Uförmigen Chlorcalciumrohr *bc* noch ein kleines Zwischengefäfs anzubringen, auf dessen Boden man eine Schicht von Chlorcalcium oder auch von rohem Cyankalium schütten kann. Das Chlorcalciumrohr kann von Anfang an mit Wasser von etwa 30° C. umgeben werden; die Blausäure geht dann gleich gasförmig hindurch und wird dennoch vollkommen wasserfrei. Auch das Zwischengefäfs muss in warmem Wasser stehen (Wöhler). — Am wohlfeilsten gewinnt man, nach Wöhler, die wasserfreie Blausäure unmittelbar aus Blutlaugensalz, indem man 10 Thle. desselben mit 7 Thln. Schwefelsäure und 14 Thln. Wasser destillirt. Das Gemisch kocht über freiem Kohlenfeuer gleichförmig und ohne Stofsen.

Kalkbrunner[2]) erhielt Blausäure bei der Destillation der Blatt-

---

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXII, S. 244.
[2]) Pharm. Centralbl. 1852. S. 224.

Digitized by Google

knospen von *Cydonia vulgaris*, *Cotoneaster vulgaris* und *Sorbus aucuparia* mit Wasser.

Wurtz[1]) hat nachgewiesen, dass die bei der Darstellung des Cyanchlorids durch Einleiten von Chlor in verdünnte Blausäure sich zuerst abscheidende leichte Flüssigkeit eine nur wenig beständige Verbindung von Chlorcyan mit Cyanwasserstoffsäure ist, $2\,CyCl \,.\, HCl$. Diese Schicht kann durch Decantiren getrennt, mit Wasser von 0° geschüttelt und dann über Chlorcalcium destillirt werden, um sie rein zu erhalten.

Diese Verbindung bildet eine vollkommen farblose, stark nach Chlorcyan riechende, entzündliche und an der Luft mit violetter Flamme brennende Flüssigkeit, welche bei etwa 20° C. siedet. Sie erstarrt nur in einer Kältemischung von fester Kohlensäure und Aether. Ihr specif. Gewicht ist geringer als das des Wassers; eine grofse Menge des letzteren zersetzt sie und entzieht ihr Blausäure. Durch Chlorgas wird sie in festes Chlorcyan verwandelt; Brom verwandelt dieselbe rasch in eine halbfeste Masse, welche bei niedriger Temperatur Bromcyan, CyBr, bei höherer festes Chlorcyan entwickelt. Quecksilberoxyd entzieht ihr Cyanwasserstoff und bewirkt die Abscheidung von flüssigem Chlorcyan. *Gr.*

*Cyanwasserstoffsäure, Entdeckung und Bestimmung derselben. — Das Verhalten der höheren Schwefelungsstufen des Ammoniums zu Blausäure giebt, nach Liebig[2]), ein empfindliches Reagens für diese Säure ab. Ein paar Tropfen einer Blausäure, die mit so viel Wasser verdünnt ist, dass sie mit Eisensalzen keine sichere Reaction durch Berlinerblaubildung mehr giebt, mit einem Tropfen Schwefelammonium auf einem Uhrglase so lange erwärmt, bis die Mischung farblos ist, liefert eine schwefelcyanammoniumhaltige Flüssigkeit, die mit Eisenoxydsalzen eine sehr starke blutrothe Färbung und mit Kupferoxydsalzen, bei Gegenwart von schwefliger Säure, einen weifsen Niederschlag von Schwefelkupfercyanür giebt. A. Taylor[3]) hat diese Methode auf ihre Empfindlichkeit geprüft und gefunden, dass man damit in einer sehr verdünnten Flüssigkeit noch $^1/_{3930}$ Gran wasserfreie Blausäure deutlich nachweisen könne, während $^1/_{786}$ Gran durch Berlinerblaubildung nicht mehr entdeckbar ist. Er schlägt vor, die blausäurehaltige Flüssigkeit in ein Uhrglas zu bringen und ein anderes darüber zu decken, das mit einem Tropfen Schwefelammonium befeuchtet ist. Nach einigen Minuten erwärmt man das obere Uhrglas gelinde, bis das Schwefelammonium eingetrocknet ist, und setzt Eisenchlorid zum trockenen Rückstande. Taylor wies so noch $^1/_{17}$ Gran wasserfreier Blausäure in einem in Fäulniss übergegangenen Mageninhalt nach, bei welchem, des Schwefelwasserstoffgehalts wegen, die von ihm früher beschriebene, in ähnlicher Weise anzustellende Reaction mit salpetersaurem Silberoxyd nicht anwendbar war (vergl. Cyan, Bestimmung). *Gr.*

*Cymen syn. mit Cymol, Cymin, Formel: $C_{20}H_{14}$. Man

---

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXXIX, S. 280.
[2]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXI, S. 127.
[3]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXV, S. 268.

Digitized by Google

bereitet sich das Cymol, nach Noad [1]), am vortheilhaftesten in gröfseren Mengen, indem man die bei der Destillation des Römisch-Kümmelöls zuerst übergehenden zwei Drittheile des Destillats wiederholt über geschmolzenes Kali rectificirt, bis sich das in einer graduirten Vorlage aufgefangene Destillat nicht mehr verringert. Eine kupferne Retorte ist hierbei sehr zweckmäfsig, da das Kali die Glasretorten schnell zerstört. Durchschnittlich erhält man 7 Unzen Cymol von einem Pfunde rohen Kümmelöls. Um das Cymol wasserfrei zu erhalten, lässt man dasselbe einige Zeit mit Chlorcalcium in Berührung und destillirt von Neuem. — Das specif. Gewicht desselben bei 16° C. ist 0,857 (Noad); es siedet bei 171,5° C. (Noad). — Die Darstellung von Cymol durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Campher gab nur geringe Ausbeute (Noad). — Andauernde Behandlung mit Chromsäure oder mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure lassen das Cymol unverändert; Uebermangansäure wirkt schnell darauf ein, aber es scheint sich keine Säure hierbei zu bilden.

Durch oft wiederholte Destillationen von Cymol mit gewöhnlicher Salpetersäure, welche mit dem sechsfachen Volumen Wasser verdünnt war, erhielt Noad die Toluylsäure (s. d. Art.). Bei Anwendung von rauchender Salpetersäure wird die Nitrotoluylsäure erhalten.

*Gr.*

## Cymin s. Cymen.

***Cymenschwefelsäure.** Das Bleisalz wird wie Barytsalz erhalten; es krystallisirt in perlmutterglänzenden, in Wasser löslichen Blättchen, und enthält 4 Aeq. Krystallwasser, welche bei 120° C. vollständig entweichen. *Gr.*

**Cyminsäure** [2]) (*Acide ciminique*), nennt Persoz die Säure, welche sich neben Essigsäure und Cuminocyminsäure bei Behandlung des Römisch-Kümmelöls mit einem Gemische von chromsaurem Kali, Schwefelsäure und Wasser bildet. Sie krystallisirt aus der Mischung, wenn man letztere nur auf 60 bis 70° C. erwärmt und dann abkühlt. Die Cyminsäure ist glänzend weifs, dem Wallrath ähnlich; sie krystallisirt in Prismen mit rhombischer Basis, aus Alkohol in dem Gyps ähnlichen Krystallen, schmilzt bei 115° C. und verflüchtigt sich unzersetzt; sie ist geschmacklos und wenig löslich in kaltem Wasser, leicht dagegen in Alkohol und Aether. Gegen Salpetersäure und Metalloxyde verhält sie sich der Cuminsäure ähnlich (vergl. diese).

*Gr.*

## Cymol s. Cymen.

---

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXIII, S. 281.

[2]) Compt. rend. T. XIII, p. 433; Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLIV S. 311.

Digitized by Google

# Verzeichniss der Herren Verfasser

der

Artikel im Supplemente zum Handwörterbuch der Chemie.

---

| | | |
|---|---|---|
| Dr. Bödeker in Bonn | bezeichnet: | *Bd.* |
| Professor Dr. Fehling in Stuttgart | „ | *Fe.* |
| Herr Chr. Grimm in Marburg | „ | *Gr.* |
| Professor Dr. A. W. Hofmann in London | „ | *H.* |
| Professor Dr. H. Kolbe in Marburg | „ | *H. K.* |
| Professor Dr. H. Kopp in Giessen | „ | *Kp.* |
| Dr. Limpricht in Göttingen | „ | *Lp.* |
| Professor Dr. Schnedermann in Chemnitz | „ | *Schn.* |
| Professor Dr. Städeler in Zürich | „ | *Str.* |
| Professor Dr. A. Strecker in Christiania | „ | *Stkr.* |
| Professor Dr. Varrentrapp in Braunschweig | „ | *V.* |
| Apotheker Weppen in Markoldendorf | „ | *Wp.* |
| Professor Dr. Will in Giessen | „ | *Wl.* |
| Hofrath Dr. Wöhler in Göttingen | „ | *Wr.* |

Digitized by Google

# Alphabetisches Register.


| | Seite |
|---|---|
| Abietin | 1 |
| Abietinsäure s. Abietin u. Pinusharz. | |
| Acajou-Gummi | — |
| Acajouharz | 2 |
| Acajouholz | — |
| Acaroidharz | 3 |
| Acechlorplatin, Acechlorplatinammoniak s. Chloraceplatin, Bd. II, S. 176. | |
| Acephossäure, Acephosgensäure s. Phosphacetsäure. | |
| Aceplatinoxydul s. Chloraceplatin, Bd. II, S. 177. | |
| *Acetal | 4 |
| Acetamid s. Acetylbioxydamid. | |
| Acetometer s. Essigfabrikation, Bd. II, S. 1011 ff. | |
| Aceton s. Essiggeist, Bd. II, S. 1018. | |
| Acetonitril | 6 |
| Acetyl | — |
| Acetyl-Aci-Bichlorid (Berz.) s. Trichloracetyloxybichlorid, S. 17. | |
| Acetyl-Biaci-Chlorid mit Formyl-Biaci-Chlorid s. ameisensaures Aethyloxyd, Verwandlungen durch Chlor, S. 150. | |
| Acetylbioxydamid | 7 |
| Acetylbromid s. Bromacetyl, Bd. I, S. 961. | |
| Acetylchlorid I. | 8 |
| Acetylchlorid II. | 9 |
| Acetyljodid | — |
| Acetylmercaptan s. Aldehyd, Verwandlungen durch Schwefelwasserstoff. | |
| Acetyloxybichlorid | — |
| Acetyloxybisulfid und Acetyloxysulfochlorid | — |
| Acetylsuperbromid | 10 |
| Acetylsuperchlorid | — |
| Acetylsäuren | — |
| Unteracetylige Säure | — |
| Acetylige Säure | — |
| Acetylsäure | 11 |
| Acetyl, secundäre Radicale und deren Verbindungen | — |
| Monochloracetyl | 11 |
| Monochloracetylchlorid | — |
| Monochloracetylsäure | 12 |
| Bichloracetyl | — |
| Bichloracetylchlorid | — |
| Bichloracetylsulfobichlorid | 13 |
| Trichloracetyl | — |
| Trichloracetonitril s. trichloracetylsaures Ammoniak. | |
| Trichloracetylbioxychlorid | 14 |
| Trichloracetylbioxydamid | 15 |
| Trichloracetylbioxyphosphid | 16 |
| Trichloracetylchlorür | 17 |
| Trichloracetyloxybibromid | — |
| Trichloracetyloxybichlorid | — |
| Trichloracetyloxyd | 19 |
| Trichloracetyloxydhydrat s. Chloral. | |
| Trichloracetylsäure | 20 |
| Trichloracetyls. Aethyloxyd | 21 |
| Trichloracetyls. Ammoniak | 22 |
| Trichloracetyls. Methyloxyd | — |
| Achilleasäure | 23 |
| Achillein | 24 |
| Aci-Chloride | — |
| Acidimetrie | 28 |
| Ackerquellsäure, Ackersäure, Ackersatzsäure } s. Humus. | |
| Aconitsäure | 32 |
| Acrol s. Acrolein. | |
| Acrolein | 33 |
| Disacryl, Disacrol | 34 |
| Disacrylharz | 35 |
| Acryl | — |
| Acrylharze | — |
| Acrylige Säure | 36 |
| Acryloxydhydrat s. Acrolein. | |
| Acrylsäure | — |
| Acrylsaure Salze | 37 |
| Acrylsaurer Baryt | — |
| Acrylsaures Natron | — |
| Acrylsaures Silberoxyd | — |
| Adipinsäure | 38 |
| Aepfelöl | 40 |
| *Aepfelsäure | |
| *Aepfelsaure Salze | 41 |
| Aepfelsaurer Baryt | — |


Digitized by Google

| | Seite |
|---|---|
| Aepfelsaurer Kalk | 41 |
| Aepfelsaures Kupferoxyd | 42 |
| Aepfelsaure Magnesia | — |
| Aepfelsaurer Strontian | — |
| Aepfelsaures Zinkoxyd | — |
| Aërolithen s. Meteorsteine. | |
| Aerugo | 43 |
| Aesculin | — |
| Aesculinsäure | 45 |
| *Aethal s. Cetyloxydhydrat | |
| Aethalol | — |
| Aethalsäure s. Cetylsäure. | |
| *Aether, vergl. Aethyloxyd. | |
| Aetherarsensäure | — |
| Aethercamphorsäure s. Camphorsaures Aethyloxyd, Bd. II, S. 60. | |
| Aetherdoppelschwefelsäure s. Aethionsäure. | |
| Aetheressigschwefelsäure s. essigschwefels. Silberoxyd-Aethyloxyd, Bd. II, S. 1045. | |
| Aetherhydrat syn. mit Alkohol. | |
| Aetherkohlensäure | 46 |
| Aethermellithsäure | — |
| Aethermyristinsäure s. myristinsaures Aethyloxyd. | |
| Aetherphosphorige Säure | 47 |
| Aetherphosphorigsaure Salze | 48 |
| Aetherphosphorigsaurer Baryt | — |
| Aetherphosphorigsaures Bleioxyd | — |
| Aetherphosphorigsaures Kali | — |
| Aetherphosphorigsaures Kupferoxyd | — |
| *Aetherphosphorsäure | — |
| *Aetherphosphorsaure Salze | 50 |
| Aetherphosphorsaurer Baryt | — |
| Aetherphosphorsaures Bleioxyd | — |
| Aetherphosphorsaures Kali | — |
| Aetherphosphorsaurer Kalk | — |
| Aetherphosphorsaures Silberoxyd | — |
| Aetherschwefelphosphorsäure | 51 |
| Aetherschleimsäure | — |
| *Aetherschwefelsaure Salze | 52 |
| Aetherschwefelsaures Ammoniak | — |
| Aetherschwefelsaures Bleioxyd | — |
| Aetherschwefelsaures Eisenoxyd | — |
| Aetherschwefelsaures Kadmiumoxyd | — |
| Aetherschwefelsaures Kali | — |
| Aetherschwefelsaures Kobaltoxyd | 53 |
| Aetherschwefelsaures Lithion | — |
| Aetherschwefelsaure Magnesia | — |
| Aetherschwefelsaures Manganoxydul | 54 |
| Aetherschwefelsaures Natron | — |
| Aetherschwefelsaures Nickeloxyd | — |
| Aetherschwefelsaures Quecksilberoxyd | — |
| Aetherschwefelsaures Silberoxyd | — |
| Aetherschwefelsaurer Strontian | — |
| Aetherschwefelsaure Thonerde | — |
| Aetherschwefelsaures Uranoxyd | — |
| Aetherschwefelsaures Zinkoxyd | 54 |
| Aetherstearinsäure s. stearinsaures Aethyloxyd. | |
| Aethersulfokohlensäure | 55 |
| Aethersulfokohlensaure Salze | 57 |
| Aethersulfokohlensaures Ammoniumoxyd | — |
| Aethersulfokohlensaurer Baryt | — |
| Aethersulfokohlensaures Bleioxyd | 58 |
| Aethersulfokohlensaures Kali | — |
| Aethersulfokohlensaurer Kalk | 62 |
| Aethersulfokohlensaures Kupferoxydul | — |
| Aethersulfokohlensaures Natron | 63 |
| Aethersulfokohlens. Zinkoxyd | 64 |
| Aethertraubensäure | — |
| Aethertraubensaure Salze | — |
| Aethertraubensaurer Baryt | — |
| Aethertraubensaures Kali | — |
| Aethertraubensaures Silberoxyd | — |
| Aetherweinsäure | 65 |
| Aetherweinsaure Salze | — |
| Aetherweinsaures Ammoniumoxyd | 66 |
| Aetherweinsaurer Baryt | — |
| Aetherweinsaures Bleioxyd | — |
| Aetherweinsaures Kali | — |
| Aetherweinsaurer Kalk | — |
| Aetherweinsaures Kupferoxyd | — |
| Aetherweinsaures Natron | — |
| Aetherweinsaures Silberoxyd | — |
| Aetherweinsaures Zinkoxyd | — |
| Aethogen s. Borstickstoff (Suppl.) | |
| Aethokirrin | 67 |
| Aethonide | — |
| *Aethionsäure | — |
| Aethuminsäure | — |
| Aethyl | 68 |
| Aethylbromür s. Bromäthyl, Bd. I, S. 963. | |
| Aethylchlorür | 70 |
| Aethylcyanür | 72 |
| Aethyldithionsäure | 73 |
| Aethyldithionsaure Salze | 75 |
| Aethyldithionsaures Ammoniumoxyd | — |
| Aethyldithionsaurer Baryt | — |
| Aethyldithionsaures Bleioxyd | 76 |
| Aethyldithionsaures Eisenoxydul | — |
| Aethyldithionsaures Kali | — |
| Aethyldithionsaurer Kalk | — |
| Aethyldithionsaures Kupferoxyd | — |
| Aethyldithionsaure Magnesia | — |
| Aethyldithionsaures Manganoxydul | — |
| Aethyldithionsaures Natron | — |
| Aethyldithionsaures Silberoxyd | — |
| Aethyldithionsaures Zinkoxyd | — |
| Aethylfluorür | 77 |
| Aethyljodür | — |
| Aethyloxyd | 79 |
| Aethyloxydhydrat | 81 |
| Aethylseleniet | — |
| Aethylselenhydrat | — |


Digitized by Google

| | Seite |
|---|---|
| Aethylsulfhydrat | 82 |
| Aethylsulfid s. Aethylsulfuret. | |
| Aethylsulfidsalze | 84 |
| Aethylsulfid-Blei | 85 |
| Aethylsulfid-Gold | — |
| Aethylsulfid-Kalium | — |
| Aethylsulfid-Kupfer | 86 |
| Aethylsulfid-Natrium | — |
| Aethylsulfid-Platin | — |
| Aethylsulfid-Quecksilber | — |
| Aethylsulfid-Silber | 87 |
| Aethylsulfid-Wasserstoff s. Aethylsulfhydrat. | |
| Aethylsulfocyanür | — |
| Aethylsulfurete | 88 |
| Aethylsulfuret | — |
| Schwefligsaures Schwefeläthyl | 90 |
| Zweifach-Schwefeläthyl-Schwefelsäure | 91 |
| Aethylbisulfuret | — |
| Aethyltrisulfuret | 93 |
| Aethyltelluriet | — |
| Agrostemmin | 94 |
| Akcethin s. Essiggeist, Bd. II, S. 1021 u. Therythrin. | |
| Alben | — |
| Albumin s. Blutbilder (Suppl.). | |
| Alchornin syn. mit Alkornin. | |
| *Aldehyd | — |
| Aldehydchlorid s. Chloraldehyd, Bd. II, S. 187 und Aethylchlorür (Suppl.) | |
| Aldehydenbromür s. Bromacetyl, Bd. I, S. 961 u. Kohlenwasserstoff. | |
| Alizarin | 98 |
| Alizarinsäure | 101 |
| *Alkalimetrie | 102 |
| Alkaloimetrie | 106 |
| Alkannaroth s. Anchusasäure. | |
| Alkargen s. Kakodylsäure. | |
| Alkarsin s. Kakodyloxyd. | |
| Alkohole | 107 |
| *Allantoïn | 108 |
| Allantursäure | 110 |
| Allitursäure | — |
| Allophansäure | — |
| Allophansaures Aethyloxyd | 111 |
| Allophansaures Amyloxyd | 111 |
| Allophansaurer Baryt | 112 |
| Allophansaures Kali u. Natron | — |
| Allophansaurer Kalk | — |
| Allophansaures Methyloxyd | 113 |
| Allotropie s. Isomerie. | |
| Alloxan | — |
| Alloxanschweflige Säure | 116 |
| Alloxansäure | — |
| Alloxansaure Salze | 118 |
| Alloxansaures Ammoniumoxyd | — |
| Alloxansaurer Baryt | — |
| Alloxansaures Bleioxyd | — |
| Alloxansaures Kali | — |
| Alloxansaurer Kalk | 119 |
| Alloxansaures Kobaltoxydul | — |
| Alloxansaures Kupferoxyd | 119 |
| Alloxansaures Manganoxydul | — |
| Alloxansaures Natron | — |
| Alloxansaures Nickeloxydul | — |
| Alloxansaures Quecksilberoxyd | 120 |
| Alloxansaures Silberoxyd | — |
| Alloxansaurer Strontian | — |
| Alloxansaure Talkerde | — |
| Alloxansaures Zinkoxyd | — |
| Alloxantin | — |
| Allyl | 122 |
| Allylchlorid | — |
| Allyloxyd | 123 |
| Salpetersaures Silberoxyd-Allyloxyd | — |
| Allylsulfocyanür | — |
| Allylsulfuret | 127 |
| Allyl-Palladiumsulfuret | 128 |
| Allyl-Platinsulfuret | — |
| Allyl-Quecksilbersulfuret | 129 |
| *Aloë | 130 |
| Aloëresinsäure s. Chrysolepinsäure, Bd. II. S. 290 und Chrysamminsäure (Suppl.). | |
| Aloësäure syn. mit Aloëtinsäure. | |
| Aloëtin s. Aloë (Suppl.). | |
| Aloëtinsäure s. Chrysolepinsäure, Bd. II, S. 290 und Aloë (Suppl.). | |
| Aloïsinsäure s. Aloisol (Suppl.). | |
| Aloïsol | 134 |
| Alphaharz s. Harze, Bd. III, S. 821. | |
| Alphawasserstoffsäure s. Ammoniumsulfocyanür. | |
| Alphaorcein s. Orseille. | |
| Alphensulfid s. Ammoniumsulfocyanür. | |
| *Althionsäure | 136 |
| *Aluminium | — |
| Aluminium, Bestimmung | 137 |
| Aluminiumfluorid | 138 |
| Ammonium-Aluminiumfluorid | 139 |
| Kalium-Aluminiumfluorid | — |
| Kupfer-Aluminiumfluorid | — |
| Natrium-Aluminiumfluorid | — |
| Nickel-Aluminiumfluorid | — |
| Zink-Aluminiumfluorid | — |
| Aluminiumoxyd | 139 |
| Aluminiumoxydhydrat | 141 |
| Aluminiumoxydsalze | 142 |
| Aluminiumsulfocyanid | 143 |
| Aluminiumsulfuret | — |
| Amabrophenese syn. m. Bromanilin | s. Anilin (Suppl.) |
| Amabrophenise „ „ Bibromanilin | |
| Amabrophenose „ „ Tribromanilin | |
| Amachlobrophenose „ „ Chlorobibromanilin | |
| Amachlophenese „ „ Chloranilin | |
| Amachlophenise „ „ Bichloranilin | |
| Amachlophenose „ „ Trichloranilin | |
| *Amalgam | 144 |
| Amaphenase syn. mit Anilin | 145 |
| Amarin | — |
| Pyroamarin | 146 |

| | Seite |
|---|---|
| Amarinsalze | 147 |
| Chlorwasserstoffsaures Amarin | — |
| Salpetersaures Amarin | — |
| Amaron | — |
| Amaryl | 148 |
| Amarythrin syn. mit Erythrinbitter. | |
| Amasatin syn. mit Isamid. | |
| *Ameisenäther s. Ameisensaures Aethyloxyd. | |
| *Ameisenöl, künstliches s. Furfurol. | |
| *Ameisensäure | — |
| *Ameisensaure Salze | 149 |
| Ameisensaures Aethyloxyd | — |
| Ameisensaures Amyloxyd | 152 |
| Ameisensauses Kali | — |
| Ameisensaures Methyloxyd | — |
| Ameisensaures Natron | 154 |
| Amidcamphorsäure | — |
| Amidochrysamminsäure s. Chrysamminsäure (Suppl.). | |
| Amidulin | 155 |
| Amilen, Amilbromür ff. s. Amylen ff. | |
| Amilschwefelsäure s Amyloxydschwefelsäure. | |
| Aminsäuren | — |
| Amisatin s. Isatinamide. | |
| Ammelen s. Alben. | |
| Ammolin s. Thieröl. | |
| Ammon | 156 |
| *Ammoniaksalze | — |
| Ammoniumbromür s. Bromammonium, Bd. I, S. 965. | |
| Ammoniumchlorür s. Chlorammonium Bd. II, S. 189. | |
| Ammoniumcyanür s. Cyanammonium, Bd. II, S. 387. | |
| Ammoniumfluorür | 157 |
| Ammoniumjodid | 158 |
| Ammoniumjodür | — |
| Ammoniumsulfhydrat | 159 |
| Ammonium-Sulfocarbonat s. Kohlensulfidsalze. | |
| Ammoniumsulfocyanhydrat | — |
| Ammoniumsulfocyanür | 161 |
| Ammoniumsulfurete | 165 |
| Ammoniumsulfuret | — |
| Ammoniumbisulfuret | 166 |
| Ammoniumtrisulfuret | — |
| Ammoniumquintisulfuret | — |
| Ammoniumseptisulfuret | — |
| Ampelin | 167 |
| Ampelinsäure | — |
| Amyl | 168 |
| Amyläther s. Amyloxyd. | |
| Amylalkohol s. Amyloxydhydrat. | |
| Amylbromür | — |
| Amylchloral s. Amyloxydhydrat. | |
| Amylchlorür | — |
| Amylcyanür | 169 |
| Amyldithionsäure | — |
| Amyldithionsaure Salze | 171 |
| Amyldithionsaurer Baryt | — |
| Amyldithionsaures Bleioxyd | 171 |
| Amyldithionsaures Kupferoxyd | 172 |
| Amyldithionsaures Silberoxyd | — |
| Amylen | — |
| Amyljodür | 173 |
| Amylmercaptan syn. m. Amylsulfhydrat | — |
| Amyloid | — |
| Amylol s. Amylen. | |
| Amyloxalsäure s. Amyloxydoxalsäure. | |
| Amyloxyd | 174 |
| Amyloxydhydrat | — |
| Amyloxydoxalsäure | 176 |
| Amyloxydoxalsaure Salze | — |
| Amyloxydoxalsaures Kali | — |
| Amyloxydoxalsaurer Kalk | — |
| Amyloxydoxalsaures Silberoxyd | — |
| Amyloxydschwefelsäure | — |
| Amyloxydschwefelsaure Salze | 177 |
| Amyloxydschwefelsaurer Baryt | — |
| Amyloxydschwefelsaures Bleioxyd | — |
| Amyloxydschwefelsaures Kali | — |
| Amyloxydschwefelsaurer Kalk | 178 |
| Amyloxydsulfokohlensäure | — |
| Amyloxydsulfokohlensaures Kali | — |
| Amyloxydweinsäure | 179 |
| Amyloxydweinsaure Kalkerde | — |
| Amyloxydweinsaures Silberoxyd | — |
| Amylsulfhydrat | — |
| Amylsulfocyanür | 180 |
| Amylsulfuret | — |
| Amylsulfid-Blei | 181 |
| Amylsulfid-Kupfer | — |
| Amylsulfid-Quecksilber | — |
| Amylsulfid-Wasserstoff s. Amylsulfhydrat. | — |
| Amylbisulfuret | — |
| Amylxanthogensäure syn. m. Amyloxydsulfokohlensäure | — |
| Amylurethan s. Carbaminsaures Amyloxyd. | |
| Amyrin | — |
| Anacardsäure | — |
| Anacardsaure Salze | 183 |
| Anacardsaures Ammoniumoxyd | 184 |
| Anacardsaurer Baryt | — |
| Anacardsaures Bleioxyd | — |
| Anacardsaures Eisenoxyd | — |
| Anacardsaures Kali, neutrales | 185 |
| Anacardsaurer Kalk | — |
| Anacardsaures Silberoxyd | — |
| *Analyse, organische | — |
| *Anchusasäure | 208 |
| Andaquies-Wachs | 209 |
| *Anemonin u. Anemoninsäure | 210 |
| Angelicabalsam | 211 |
| Angelicaöl | 212 |
| Angelicasäure | — |
| Angelicasaure Salze | 213 |
| Angelicasaures Bleioxyd | — |
| Angelicasaurer Kalk | — |
| Angelicasaures Silberoxyd | — |

| | Seite |
|---|---|
| Angelicawachs | 214 |
| Angelicin | — |
| Anilamid syn. mit Nitrosalicylamid | — |
| Anile | — |
| Succinanil | — |
| Suberanil | 215 |
| Phtalanil | — |
| Camphoranil | — |
| Anilocyansäure | — |
| Anilide | 217 |
| Carbanilid | 218 |
| Carbamid-Carbanilid | 219 |
| Carbamid-Nitrocarbanilid | 220 |
| Carbanilamid | — |
| Salpetersaures Carbanilamid | 221 |
| Salpetersaures Silberoxyd-Carbanilamid | — |
| Chlorwasserstoffs. Carbanilamid | |
| Carbanilamid-Platinchlorid | — |
| Sulfocarbanilid | — |
| Oxanilid | 222 |
| Oxamid-Oxanilid | 223 |
| Oxaluranilid | 224 |
| Formanilid | 225 |
| Benzanilid | — |
| Cumanilid | 226 |
| Cinnanilid | — |
| Anisanilid | — |
| Succinanilid | — |
| Suberanilid | — |
| Chlorcyananilid | 227 |
| Fluorsilicanilid | 228 |
| Anilidsäuren | — |
| Carbanilidsäure | — |
| Anthranilsaures Silberoxyd | 230 |
| Oxanilidsäure | — |
| Oxanilidsaures Ammoniumoxyd, neutrales | 231 |
| Oxanilidsaures Anilin, saures | — |
| Oxanilidsaurer Baryt | 232 |
| Oxanilidsaurer Kalk | — |
| Oxanilidsaures Silberoxyd | — |
| Succinanilidsäure | — |
| Suberanilidsäure | 233 |
| Phtalanilidsäure | — |
| Camphoranilidsäure | 234 |
| Sulfanilidsäure | — |
| Sulfanilidsaures Ammoniumoxyd | 235 |
| Sulfanilidsaurer Baryt | — |
| Sulfanilidsaures Kupferoxyd | — |
| Sulfanilidsaures Natron | — |
| Sulfanilidsaures Silberoxyd | — |
| Anilin | 236 |
| Anilinsalze | 242 |
| Chlorwasserstoffsaures Anilin | — |
| Anilin-Platinchlorid | — |
| Bromwasserstoffsaures Anilin | — |
| Jodwasserstoffsaures Anilin | 243 |
| Schwefelcyanwasserstoffsaures Anilin | — |
| Schwefelsaures Anilin | — |
| Schwefligsaures Anilin | — |
| Sulfanilidsaures Anilin | — |
| Salpetersaures Anilin | — |
| Phosphorsaures Anilin | — |
| Pyrophosphorsaures Anilin | — |
| Metaphosphorsaures Anilin | — |
| Oxalsaures Anilin | — |
| Oxanilidsaures Anilin, saures, s. Oxanilidsäure, S. 231. | |
| Schwefelsaures Kupferoxyd-Anilin | — |
| Quecksilberchlorid-Anilin | 245 |
| Platinchlorür-Anilin | — |
| Chloranilin | 246 |
| Chloranilinsalze | 248 |
| Chlorwasserstoffsaures Chloranilin | — |
| Chloranilin-Platinchlorid | — |
| Schwefelsaures Chloranilin | — |
| Saures, oxalsaures Chloranilin | 249 |
| Bichloranilin | — |
| Trichloranilin | — |
| Chlorobibromanilin | — |
| Bromanilin | 250 |
| Bromanilinsalze | — |
| Chlorwasserstoffsaures Bromanilin | 251 |
| Bromanilin-Platinchlorid | — |
| Oxalsaures Bromanilin | — |
| Bibromanilin | — |
| Chlorwasserstoffsaures Bibromanilin | — |
| Tribromanilin | 252 |
| Jodanilin | — |
| Jodanilinsalze | 254 |
| Chlorwasserstoffsaures Jodanilin | — |
| Bromwasserstoffsaures Jodanilin | 255 |
| Jodwasserstoffsaures Jodanilin | — |
| Schwefelsaures Jodanilin | — |
| Oxalsaures Jodanilin | — |
| Salpetersaures Jodanilin | — |
| Nitranilin | — |
| Nitranilinsalze | 256 |
| Chlorwasserstoffs. Nitranilin | 257 |
| Nitranilin-Platinchlorid | — |
| Oxalsaures Nitranilin, saures | — |
| Methylanilin | — |
| Methylanilin-Platinchlorid | 258 |
| Aethylanilin | — |
| Bromwasserstoffsaures Aethylanilin | 259 |
| Aethylanilin-Platinchlorid | — |
| Biäthylanilin | 260 |
| Bromwasserstoffs. Biäthylanilin | 261 |
| Biäthylanilin-Platinchlorid | — |
| Aethylchloranilin | 262 |
| Biäthylchloranilin | — |
| Biäthylchloranilin-Platinchlorid | — |
| Aethylbromanilin | 263 |
| Aethylnitranilin | — |
| Aethylnitranilin-Platinchlorid | — |
| Amylanilin | — |
| Biamylanilin | 264 |
| Biamylanilin-Platinchlorid | — |




Digitized by Google

Seite

Amyläthylanilin . . . . . 264
Amyläthylanilin-Platinchlorid . 265
Methyläthylanilin . . . . . —
Cyananilin . . . . . —
Cyananilinsalze . . . . . 267
Chlorwasserstoffs. Cyananilin . —
Cyananilin-Platinchlorid . . . 268
Cyananilin-Goldchlorid . . . —
Bromwasserstoffs. Cyananilin . —
Jodwasserstoffsaures Cyananilin —
Salpetersaures Cyananilin . . —
Melanilin . . . . . —
Melanilinsalze . . . . . —
Chlorwasserstoffsaures Melanilin . . . . . —
Melanilin-Platinchlorid . . . —
Melanilin-Goldchlorid . . . . —
Bromwasserstoffs. Melanilin . 272
Jodwasserstoffsaures Melanilin . —
Fluorwasserstoffsaures Melanilin . . . . . —
Schwefelsaures Melanilin . . —
Salpetersaures Melanilin . . —
Oxalsaures Melanilin . . . . —
Melanilin-salpeters. Silberoxyd —
Bichloromelanilin . . . . . 273
Bibromomelanilin . . . . . —
Chlorwasserstoffsaures Bibromomelanilin . . . . . 274
Bibromomelanilin-Platinchlorid —
Bijodomelanilin . . . . . —
Bijodomelanilin-Platinchlorid . —
Binitromelanilin . . . . . 275
Chlorwasserstoffs. Binitromelanilin . . . . . 276
Binitromelanilin-Platinchlorid . —
Salpetersaures Binitromelanilin —
Bicyanomelanilin . . . . . —
Melanoximide, Oxamelanile . 277
Anilinharnstoff s. Anilide S. 220 . 281
Anilinsäure, syn. mit Nitrosalicylsäure s. d. unter Salicylsäure.
Anilobenzamid, Anilocarbamid, Anilochlorcyanamid, Anilocinnamid, Anilocuminamid, Anilofluorsilicamid, Aniloformamid, Anilosuberamid, Anilosuccinamid, Anilosulfocarbamid, Aniloxamid, Aniloxuramid, s. Benzanilid, Carbanilid, Chlorcyananilid, Cinnanilid, Cumanilid, Fluosilicanilid, Formanilid, Suberanilid, Succinanilid, Sulfocarbanilid, Oxanilid, Oxaluranilid, unter Anilide
Anilocamphoramidsäure, Anilocarbamids., Anilophtalamidsäure, Anilosuberamids., Anilosuccinamidsäure, Anilosulfamidsäure, Aniloxamidsäure, s. Camphoranilidsäure, Carbanilidsäure, Phtalanilidsäure, Suberanilidsäure, Succinanilidsäure, Sulfanilidsäure, Oxanilidsäure, unter Anilidsäuren.
Anilocamphorimid, Anilophtalimid, Anilosuccinimid, s. Camphoranil, Phtalanil, Succinanil, unter Anile.
Anilocyansäure s. Anile, S. 215.
Anilomellan s. Anilide, S. 227 und Anilin S. 275 und 279.
Anilotsäure . . . . . 282
Anilsäure, Anilsalpetersäure syn. mit Nitrosalicylsäure, s. d. unter Salicylsäure.
Animeharz . . . . . —
Anisal syn. mit Anisyliger Säure.
Anisamid s. Anisilbioxydamid.
Anisanilid s. Anilide S. 226.
Anisbydramid . . . . . 283
Anisidide . . . . . —
Benznitranisidid . . . . . 284
Cinnnitranisidid . . . . . —
Anisidin . . . . . 285
Nitranisidin . . . . . —
Chlorwasserstoffs. Nitranisidin 286
Bromwasserstoffs. Nitranisidin —
Schwefelsaures Nitranisidin . 287
Salpetersaures Nitranisidin . —
Binitranisidin . . . . . —
Anisinsäure syn. mit Anisylsäure.
Anisinsalpetersäure s. Nitranisylsäure unter Anisylsäure.
*Anisöl . . . . . 288
Anisoïn s. Fenchelstearopten Bd. III, S. 47.
Anisol . . . . . 289
Nitranisol . . . . . 292
Binitranisol . . . . . 293
Trinitranisol . . . . . 294
Bromanisol und Bibromanisol . 295
Sulfanisolid . . . . . —
Anisolschwefelsäure syn. mit Sulfanisolsäure, s. d. unter Anisol S. 289.
Anissäure syn. mit Anisylsäure.
Anissalpetersäure s. Nitranisylsäure unter Anisylsäure.
*Anisstearopten s. Fenchelstearopten Bd. III, S. 47.
Anisyl . . . . . 296
Anisylbioxybromid . . . . . 297
Anisylbioxychlorid . . . . . 298
Anisylbioxydamid . . . . . —
Anisylbromid s. Anisylbioxybromid.
Anisylchlorid s. Anisylbioxychlorid.
Anisylige Säure . . . . . 299
Anisylsäure . . . . . 300
Anisylsaure Salze . . . . . 302
Anisylsaures Aethyloxyd . . —
Anisylsaures Ammoniumoxyd 303
Anisylsaurer Baryt . . . . . —
Anisylsaures Bleioxyd . . . —
Anisylsaures Kali . . . . . —
Anisylsaures Methyloxyd . . —

| | Seite |
|---|---|
| Chloranisylsäure | 304 |
| Chloranisylsaures Aethyloxyd | 305 |
| Chloranisylsaures Methyloxyd | — |
| Bromanisylsäure | — |
| Bromanisylsaures Aethyloxyd | 306 |
| Bromanisylsaures Methyloxyd | — |
| Nitranisylsäure | — |
| Nitranisylsaures Aethyloxyd | 307 |
| Nitranisylsaures Methyloxyd | 308 |
| Anisylsäure mit Nitranisylsäure | 309 |
| Nitranisylsäure mit Chloranisylsäure | 310 |
| Nitranisylsäure mit Bromanisylsäure | — |
| Anisylwasserstoff syn. mit Anisylige Säure. | |
| Anitrohumussäure, Anitrokrensäure, Anitrooxykrensäure, Anitrosatzsäure, s. Humus, Bd. III, S. 938. | |
| Anthracen, Anthracin syn. m. Paranaphtalin (s. d.). | |
| Anthracokali | 310 |
| Anthranilsäure s. Carbanilidsäure unter Anilidsäure S. 229. | |
| Antiarharz | 311 |
| Antiarin | — |
| Antichlor | 312 |
| *Antimon | 314 |
| *Antimon, Bestimmung und Trennung desselben von anderen Metallen | 316 |
| *Antimonasche | 320 |
| *Antimonchlorür | 321 |
| Antimonchlorür-Chlorammonium | 322 |
| Antimonchlorür-Chlorbaryum | — |
| Antimonchlorür-Chlorkalium | — |
| Antimonchlorür-Chlornatrium | — |
| *Antimonige Säure | — |
| *Antimonjodür | — |
| *Antimonkermes | 323 |
| Antimonlegirungen | — |
| *Antimonoxyd | 324 |
| Antimonoxydhydrat | 325 |
| *Antimonoxydsalze | — |
| *Antimonperchlorid | — |
| *Antimonpersulfid | 326 |
| Antimonpersulfidsalze | 327 |
| Antimonpersulfid-Ammonium | 328 |
| Antimonpersulfid-Baryum | — |
| Antimonpersulfid-Blei | 329 |
| *Antimonpersulfid-Calcium | — |
| Antimonpersulfid-Eisen | — |
| Antimonpersulfid-Kadmium | 330 |
| *Antimonpersulfid-Kalium | — |
| Antimonpersulfid-Kalium mit antimonsaurem Kali | — |
| Antimonpersulfid-Kobalt | — |
| Antimonpersulfid-Kupfer | — |
| Antimonpersulfid-Magnesium | 331 |
| Antimonpersulfid-Mangan | — |
| *Antimonpersulfid-Natrium | — |
| Antimonpersulfid-Nickel | 332 |
| Antimonpersulfid-Quecksilber | — |
| Antimonpersulfid-Silber | 332 |
| Antimonpersulfid-Strontium | — |
| Antimonpersulfid-Uran | — |
| Antimonpersulfid-Wismuth | 333 |
| Antimonpersulfid-Zink | — |
| Antimonpersulfid-Zinnsulfuret | — |
| *Antimonsäure | — |
| *Antimonsaure Salze | 334 |
| Antimonsaures Ammoniumoxyd | — |
| Metaantimonsaures Ammoniumoxyd | — |
| Saures metaantimonsaures Ammoniumoxyd | — |
| Antimonsaurer Baryt | 335 |
| Antimonsaures Bleioxyd | — |
| Antimonsaures Calciumoxyd | — |
| Antimonsaures Eisenoxydul | 336 |
| Antimonsaures Kali | — |
| Saures antimonsaures Kali | — |
| Metaantimonsaures Kali | — |
| Antimonsaures Kobaltoxyd | 337 |
| Antimonsaures Kupferoxyd | — |
| Antimonsaures Lithion | — |
| Antimonsaure Magnesia | — |
| Antimonsaures Manganoxydul | — |
| Saures metaantimonsaures Natron | — |
| Antimonsaures Nickeloxyd | 338 |
| Antimonsaures Quecksilberoxyd | — |
| Antimonsaurer Strontian | — |
| Antimonsaure Thonerde | — |
| Antimonsaures Zinkoxyd | — |
| Antimonsuboxyd | — |
| Antimonwasserstoff | 339 |
| Antimonzinnober | 340 |
| Antirrhinsäure | 341 |
| Apelainsäure, syn. mit Azelainsäure. | |
| Apfelsinenöl | — |
| Apiin | — |
| Apoglucinsäure s. Glucinsäure. | |
| Apokrensäure, syn. mit Quellsatzsäure. | |
| Apophyllensäure | 344 |
| Aporetin | 345 |
| Aposepidin, syn. mit Leucin. | |
| Apyrin | — |
| Arbutin | 346 |
| Argensulfid s. Ammoniumsulfocyanür. | |
| Aristolochin | — |
| *Arrowroot | — |
| *Arsen | 347 |
| *Arsen, Bestimmung desselben | 348 |
| Trennung der arsenigen Säure und der Arsensäure von anderen Oxyden | 351 |
| *Arsen, Entdeckung desselben | 354 |
| *Arsenchlorid | 359 |
| *Arsenchlorid-Ammoniak | — |
| *Arsenfluorid | 360 |
| *Arsenige Säure | — |
| *Arsenigsaure Salze | 361 |
| Arsenigsaures Ammoniumoxyd | — |
| Arsenigsaures Antimonoxyd | 362 |
| Arsenigsaurer Baryt | — |

Digitized by Google

| | Seite |
|---|---|
| Arsenigsaures Bleioxyd | 362 |
| Arsenigsaures Eisenoxyd | 363 |
| Arsenigsaures Eisenoxydul | — |
| Arsenigsaures Kali, neutrales | — |
| Arsenigsaures Kali, saures | 364 |
| Arsenigsaures Kali, basisches | — |
| Arsenigsaures Jodkalium | — |
| Arsenigsaurer Kalk | — |
| Arsenigsaures Kupferoxyd, neutrales | 365 |
| Arsenigsaures Kupferoxyd, basisches | — |
| Arsenigsaure Magnesia | — |
| Arsenigsaures Manganoxydul | — |
| Arsenigsaures Natron | — |
| Arsenigsaures Nickeloxyd | — |
| Arsenigsaures Quecksilberoxydul | 366 |
| Arsenigsaures Quecksilberoxyd | — |
| Arsenigsaures Silberoxyd | — |
| Arsenigsaurer Strontian | — |
| Arsenigsaures Zinnoxydul und Zinnoxyd | — |
| * Arsenpersulfidsalze | — |
| Arsenpersulfid-Ammonium | 367 |
| Arsenpersulfid-Baryum | — |
| Arsenpersulfid-Beryllium | — |
| Arsenpersulfid-Blei | — |
| Arsenpersulfid-Calcium | — |
| Arsenpersulfid-Cersesquisulfuret | 368 |
| Arsenpersulfid-Cersulfuret | — |
| Arsenpersulfid-Eisensesquisulfuret | — |
| Arsenpersulfid-Eisensulfuret | — |
| Arsenpersulfid-Goldsesquisulfuret | — |
| Arsenpersulfid-Kalium | — |
| Arsenpersulfid-Kobalt | — |
| Arsenpersulfid-Lithium | 369 |
| Arsenpersulfid-Magnesium | — |
| Arsenpersulfid-Mangan | — |
| Arsenpersulfid-Natrium | — |
| Arsenpersulfid-Natrium-Ammonium | 370 |
| Arsenpersulfid-Natrium-Kalium | — |
| Arsenpersulfid-Nickel | — |
| Arsenpersulfid-Platinbisulfuret | — |
| Arsenpersulfid-Quecksilbersulfuret | — |
| Arsenpersulfid-Quecksilbersubsulfuret | 371 |
| Arsenpersulfid-Silber | — |
| Arsenpersulfid-Uransesquisulfuret | — |
| Arsenpersulfid-Zink | — |
| Arsenpersulfid-Zirconium | — |
| Arsenphosphor | — |
| * Arsensaure Salze | — |
| Arsens. Ammoniumoxyd, neutrales | 372 |
| Arsens. Ammoniumoxyd, saures | — |
| Arsens. Ammoniumoxyd, basisches | — |
| Arsensaurer Baryt, neutraler | — |
| Arsensaurer Baryt, saurer | — |
| Arsensaurer Baryt, basischer | — |
| Arsensaures Baryt-Ammoniumoxyd | 373 |
| Arsensaures Bleioxyd, neutrales | — |
| Arsensaures Bleioxyd, basisches | 373 |
| Arsensaures Ceroxydul | — |
| Arsensaures Chromoxyd | — |
| Arsensaures Eisenoxyd | — |
| Eisensinter | — |
| Arsensaures Eisenoxydul | — |
| Arsensaures Iridiumoxyd | 374 |
| Arsensaures Kali, neutrales | — |
| Arsensaures Kali, saures | — |
| Arsensaures Kali, basisches | — |
| Arsensaurer Kalk, neutraler | — |
| Arsens. Kalkerde-Ammoniumoxyd | — |
| Arsensaures Kobaltoxyd | — |
| Arsensaures Kobaltoxydul | 375 |
| Arsensaures Kupferoxyd, basisches | — |
| Arsensaure Magnesia | — |
| Arsensaure Ammoniak-Magnesia | 376 |
| Arsensaure Kali-Magnesia | — |
| Arsensaures Manganoxydul | — |
| Arsens. Manganoxydul-Ammoniak | — |
| Arsensaures Molybdänoxydul | — |
| Arsensaure Molybdänsäure | — |
| Arsensaures Natron, neutrales | — |
| Arsensaures Natron, saures | 377 |
| Arsensaures Natron, basisches | — |
| Arsensaures Natron-Kali | — |
| Arsensaures Natron mit schwefelsaurem Natron | — |
| Arsensaures Nickeloxyd, basisches | — |
| Arsensaures Palladiumoxyd | 378 |
| Arsensaures Platinoxyd | — |
| Arsensaures Quecksilberoxyd | — |
| Arsens. Quecksilberoxydul, neutrales | — |
| Arsens. Quecksilberoxydul, saures | — |
| Arsensaures Rhodiumoxyd | 379 |
| Arsensaures Silberoxyd, basisches | — |
| Arsensaurer Strontian | — |
| Arsensaure Thonerde | — |
| Arsensaure Thorerde | — |
| Arsensaures Titanoxyd | — |
| Arsensaures Uranoxyd | 380 |
| Arsensaures Uranoxydul | — |
| Arsensaures Vanadiumoxyd | — |
| Arsensaures Wismuthoxyd | — |
| Arsensaure Yttererde, neutrale | — |
| Arsensaures Zinnoxydul | — |
| Arsensaures Zinnoxyd | — |
| Arsensaure Zirkonerde | 381 |
| Arsenschwefelsäure | — |
| Arsensuboxyd | — |
| Arsensulfidsalze | — |
| Arsensulfid-Ammonium | 382 |
| Arsensulfid-Baryum | — |
| Arsensulfid-Beryllium | — |
| Arsensulfid-Blei | — |
| Arsensulfid-Calcium | — |
| Arsensulfid-Cersulfuret | — |
| Arsensulfid-Chromsesquisulfuret | 383 |
| Arsensulfid-Eisensulfuret | — |


Digitized by Google

| | Seite |
|---|---|
| Arsensulfid-Eisensesquisulfuret | 383 |
| Arsensulfid-Goldsesquisulfuret | — |
| Arsensulfid-Kadmium | — |
| Arsensulfid-Kalium | — |
| Arsensulfid-Kobalt | 384 |
| Arsensulfid-Lithium | — |
| Arsensulfid-Magnesium | — |
| Arsensulfid-Mangan | — |
| Arsensulfid-Molybdän | — |
| Arsensulfid-Natrium | — |
| Arsensulfid-Nickel | — |
| Arsensulfid-Platinbisulfuret | — |
| Arsensulfid-Quecksilbersulfuret | — |
| Arsensulfid - Quecksilbersubsulfuret | 385 |
| Arsensulfid-Silber | — |
| Arsensulfid-Uransesquisulfuret | — |
| Arsensulfid-Wismuth | — |
| Arsensulfid-Zink | — |
| Arsensulfid-Zinnsulfuret | — |
| Arsensulfid-Zinnbisulfid | — |
| Arsensulfid-Zirkonium | — |
| Arsensulfürsalze | — |
| Arsensulfür-Ammonium | — |
| Arsensulfür-Baryum | — |
| Arsensulfür-Kalium | 386 |
| *Arsenwasserstoff | — |
| Asafoetidaharz | — |
| Asafoetida-Oel | 387 |
| *Asarin, Asaron | 391 |
| *Asche, Zusammensetzung und Analyse derselben | — |
| Methoden der Einäscherung | 392 |
| Methoden der Analysen | 394 |
| Asclepiadin | 402 |
| Asclepion | — |
| *Asparagin | 403 |
| Asparagin-Kupferoxyd | 404 |
| Asparagin-Silberoxyd | — |
| Asparagin-Zinkoxyd | — |
| *Asparaginsäure | 405 |
| Aspartsäure, syn. mit Asparaginsäure. | |
| Assacou oder Ussacu | 407 |
| Assamar | — |
| Athamantin | 409 |
| Atomgewichte | 412 |
| Atomvolum | 414 |
| Atomvolum gasförmiger Substanzen | 416 |
| Atomvolum fester und flüssiger Körper | 417 |
| Atomzahl | 424 |
| *Atropin | — |
| Aurantin syn. mit Hesperidin. | |
| Aurin | 425 |
| Ausblühen s. Auswittern. | |
| *Austrocknen | — |
| Avenin | 426 |
| Aventuringlas | — |
| Azadirin | 427 |
| Azobenzid | — |
| Nitroazobenzid | 428 |
| Binitroazobenzid | — |
| Diphenin | 429 |
| Azobenzil s. Benzil (Suppl.) | |
| *Azobenzoïd | — |
| Azobenzoïdin | — |
| Azobenzoïlid | — |
| Azobenzoïlinwasserstoff | 430 |
| *Azobenzoyl | — |
| Azobenzoylschwefelwasserstoff | — |
| Azoerythrin s. Orseille. | |
| Azolithofellinsäure s. Lithofellinsäure. | |
| Azolitmin s. Lackmus, Bd. IV, S. 754. | |
| Azomarsäure s. Pimarinsäure. | |
| Azoxybenzid | — |
| Nitroazoxybenzid | 431 |
| *Badeschwamm | 432 |
| Badiansäure syn. mit Anisylsäure. | |
| Baldrianöl, Valerianöl | 433 |
| *Baldriansäure u. Baldriansaure Salze s. Bd. I. und Valeriansäure. | |
| Baleïn | 434 |
| Balsam, canadischer, s. Terpentin, canadischer. | |
| *Balsam de Mecca, Meccabalsam | — |
| *Balsam, peruanischer | 435 |
| *Balsam de Tolu | 437 |
| Barium, Bestimmung und Trennung von anderen Metallen | 439 |
| Bariumoxysulfuret | 440 |
| Bariumoxyd s. Baryt. | |
| Bariumsulfhydrat | 441 |
| Bariumsulfuret | — |
| Einfach Schwefelbarium | — |
| Dreifach Schwefelbarium | 443 |
| Fünffach Schwefelbarium | — |
| *Barythydrat | — |
| Barytwasser | 465 |
| *Basen, organische | — |
| Platinbasen | — |
| Quecksilberbase, Mercuramin | 467 |
| Phosphorbasen | — |
| Antimonbase | — |
| Arsenbasen | 468 |
| Constitution der organischen Basen | — |
| Bassiaöl | 475 |
| Bassinsäure | — |
| Bassinsaure Salze | — |
| Bassinsaurer Baryt | — |
| Bassinsaures Kali | — |
| Bassinsaures Natron | — |
| Bassinsaures Silberoxyd | 476 |
| Batracholeïnsäure | — |
| *Bdellium | — |
| Beberin syn. mit Bebirin. | |
| Bebeerinsäure syn. mit Bebirusäure. | |
| Bebirin | — |
| Bebirusäure | 479 |
| Behenmargarinsäure s. Behensäure. | |
| *Behenöl | — |


Digitized by Google

| | Seite |
|---|---|
| Behensäure | 480 |
| Behenmargarinsäure | — |
| Behenmargarinsaures Aethyloxyd | — |
| Behenstearinsäure | 481 |
| Behenstearinsaures Aethyloxyd | — |
| Behenstearinsaurer Baryt | — |
| Behenstearinsaures Bleioxyd | — |
| Behenstearinsaures Natron | — |
| Behenstearinsäure s. Behensäure. | |
| Belladonnin | — |
| Belugenstein | 482 |
| * Benzamid | — |
| Nitrobenzamid | — |
| Benzamil | 483 |
| Benzaminsäure syn. mit Amidobenzoësäure s. Benzoësäure, Substitutionsproducte. | |
| Benzanilid s. Anilide. | |
| Benzenazotür | — |
| Benzenoxycyanür s. Benzoylwasserstoff. | |
| Benzensulfazotür syn. mit Sulfazobenzoylwasserstoff. | |
| Benzensulfür syn. mit Benzoylsulfhydrat. | |
| Benzhydramid | — |
| Benzhydrocyanid s. Bittermandelöl. | |
| Benzhydrol | 484 |
| * Benzid | 485 |
| Benzidam syn. mit Anilin. | |
| Benzidin | — |
| Schwefelsaures Benzidin | 486 |
| Salpetersaures Benzidin | — |
| Oxalsaures Benzidin | — |
| Chlorwasserstoffsaures Benzidin | — |
| * Benzil | — |
| Benzilam | 489 |
| Benzilchlorür s. Benzilsäure | |
| Benzilim oder Benzilimid | — |
| Benzilimsäure syn mit Benzilsäure. | |
| * Benzilsäure | — |
| Benziminsäure | — |
| Benznitranisidid s. Anisidide. | |
| * Benzoë | — |
| Benzoën syn. mit Toluol. | |
| Benzoëresinsäure | 490 |
| * Benzoësalpetersäure s Benzoësäure, Substitutionsproducte. | |
| * Benzoësäure | 491 |
| Substitutionsproducte der Benzoësäure | 493 |
| Chlorbenzoësäure | — |
| Brombenzoësäure | 494 |
| Nitrobenzoësäure | — |
| Binitrobenzoësäure | 496 |
| Amidobenzoësäure | 497 |
| * Benzoësaure Salze | 500 |
| Benzoësaures Ammoniak | 501 |
| Benzoësaures Amyloxyd | — |
| Benzoësaurer Kalk | — |
| Benzoësaures Kupferoxyd | — |
| Benzoësaures Methyloxyd | 502 |
| Benzoësaures Phenyloxyd, Benzophenid | 503 |
| Benzoësaures Binitrophenyloxyd | — |
| Benzoësaures Trinitrophenyloxyd | — |
| Benzoglycolsäure | 504 |
| Glycolsäure | 505 |
| Glycolsaurer Baryt | — |
| Glycolsaures Zinkoxyd | — |
| Benzoglycolsaure Salze | 506 |
| Benzoglycolsaurer Baryt | — |
| Benzoglycolsaures Bleioxyd | — |
| Benzoglycolsaures Eisenoxyd | — |
| Benzoglycolsaures Kali | — |
| Benzoglycolsaurer Kalk | — |
| Benzoglycolsaurer Kalk- und Chlorcalcium | 507 |
| Benzoglycolsaures Kupferoxyd | — |
| Benzoglycolsaure Magnesia | — |
| Benzoglycolsaures Natron | — |
| Benzoglycolsaures Silberoxyd | — |
| Benzoglycolsaures Zinkoxyd | — |
| Benzoïlwasserstoff | — |
| * Benzoïn | — |
| Benzoïnam | 508 |
| * Benzol | — |
| Nitrobenzol | 509 |
| Binitrobenzol | 510 |
| Brombenzol, Brombenzid | 511 |
| Sulfobenzol | — |
| Benzolin syn. mit Amarin. | |
| Benzolon | 512 |
| * Benzon | — |
| Benzonitril | 513 |
| Nitrobenzonitril | 514 |
| Benzophenid | — |
| Benzophenon | — |
| Binitrobenzophenon | 515 |
| Benzostilbin | 517 |
| Benzoyl | — |
| Benzoylanilid | 518 |
| Benzoylazotid | — |
| * Benzoylchlorid | 519 |
| Nitrobenzoylchlorid | 520 |
| Benzoylhydrat | — |
| Benzoyloxyd s. Benzoësaures Kupferoxyd S. 501. | |
| Benzoylsäure syn. mit Benzoësäure. | |
| Benzoylsulfhydrat s Benzoylwasserstoff. | |
| Benzoylsulfocyanid | 522 |
| Benzoylureid | 523 |
| * Benzoylwasserstoff, reiner | — |
| Benzoylwasserstoff-Benzoylchlorid s. Benzoylwasserstoff. | |
| * Berberin | 532 |
| Berberinsalze | 534 |
| Chlorsaures Berberin | — |
| Chlorwasserstoff-Berberin | — |
| Chlorwasserstoff-Berberin mit Glycocoll | — |
| Chlorwasserstoff-Berberin mit Platinchlorid | — |
| Saures chromsaures Berberin | 535 |
| Salpetersaures Berberin | — |
| Saures schwefelsaures Berberin | — |

| | Seite |
|---|---|
| Berengelaharz syn. mit Berengelit. | |
| Berengelit s. Harze, fossile, Bd. III, S. 821. | |
| Bergfett | 535 |
| Berggrün | — |
| Bergtalg s. Braunkohlencamphor. | |
| * Bernstein | — |
| * Bernsteinöl | 537 |
| * Bernsteinsäure | 538 |
| * Bernsteinsaure Salze | 540 |
| Bernsteinsaures Aethyloxyd | 541 |
| Neutrales bernsteins. Ammoniak | 543 |
| Saures bernsteinsaures Ammoniak | — |
| Neutraler bernsteinsaurer Baryt | 544 |
| Neutrales bernsteinsaures Bleioxyd | — |
| Basisch bernsteins. Bleioxyd | — |
| Ueberbasisch bernsteinsaures Bleioxyd | 545 |
| Bernsteinsaures Eisenoxyd | — |
| Neutrales bernsteinsaures Kali | — |
| Saures bernsteinsaures Kali | 546 |
| Neutraler bernsteinsaurer Kalk | — |
| Saurer bernsteinsaurer Kalk | — |
| Bernsteinsaures Kupferoxyd | 547 |
| Neutrale bernsteinsaure Magnesia | — |
| Basisch bernsteinsaure Magnesia | — |
| Bernsteinsaure Magnesia mit bernsteinsaurem Kali | — |
| Bernsteinsaures Manganoxydul | — |
| Bernsteinsaures Methyloxyd | 548 |
| Neutrales bernsteinsaures Natron | — |
| Saures bernsteinsaures Natron | — |
| Bernsteinsaures Nickeloxydul | — |
| Bernsteinsaures Silberoxyd | — |
| Bernsteinsaurer Strontian | — |
| Bernsteinsaures Uranoxyd | 549 |
| Bernsteinsaures Uranoxyd-Kali | — |
| Bernsteinsaures Uranoxyd-Natron | — |
| Bernsteinsaures Zinkoxyd | — |
| Beryllium, Bestimmung | 550 |
| Betaharz s. Harze. | |
| Betaorceïn s. Orceïn. | |
| * Bezoar | 551 |
| Bezoarsäure syn. mit Ellagsäure. | |
| Bicarbamid, i. e. Harnstoff | 552 |
| Bilicholinsäure syn. mit Cholinsäure, s. Art. Galle. | |
| Bilifellinsäure syn. mit Fellinsäure, s. Art. Galle. | |
| Bilifulvin s. Gallenfarbstoff. | |
| Bilin s. Galle. | |
| Biliverdin s. Gallenfarbstoff. | |
| Bilsensäure | — |
| Birkenöl, ätherisches I | — |
| Birkenöl, ätherisches II. | — |
| Birkenöl, brenzliches (syn. Dagged, schwarzer Degen). | |
| * Bisuccinamid s. Succinamid. | |
| Bitterfenchelöl s. Fenchelöl. | |
| * Bittermandelöl, rohes oder ungereinigtes | 553 |
| Bittermandelöl-Cyanwasserstoff s. Bittermandelöl S. 554. | |
| Bittermandelöl-Ameisensäure syn. mit Mandelsäure. | |
| Bittermandelölcamphor syn. mit Benzoïn. | |
| Bittersäure syn. mit Trinitrophenylsäure s. Phenylsäure. | |
| Biuret | 557 |
| Bixin | 558 |
| Blanchinin | 559 |
| Blattgold | — |
| Blattgold, unechtes | 560 |
| Blattsilber | — |
| Blattsilber, unechtes | — |
| Blau, Berliner, natürliches | — |
| Blauholz s. Campecheholz. | |
| * Blei | — |
| * Blei, Bestimmung und Trennung desselben von anderen Metallen | 562 |
| * Bleichlorür, einfach-basisches | 563 |
| Bleichlorür mit essigsaurem Bleioxyd | 564 |
| * Bleicyanür, basisches | — |
| * Bleijodür | — |
| * Bleioxyd | 565 |
| * Bleioxydhydrat | 566 |
| * Bleioxyd-Sesquioxyd | — |
| Bleipflaster s. Emplastra, Bd. II. S. 897. | |
| Bleisäure | 568 |
| * Bleischweif | — |
| Bleiseife | — |
| Bleiseleniet | — |
| * Bleisesquioxyd s. Bleioxyd-Sesquioxyd, Suppl. | |
| * Bleisuboxyd | — |
| Bleisubsulfurete | 569 |
| Bleisulfuret | — |
| * Bleisuperchlorid | 570 |
| * Bleisuperoxyd s. Bleisäure, Suppl. | |
| Bleisuperoxydkalk | — |
| Bleisupersulfuret | |
| * Bleizucker | 571 |
| Blutbilder | — |
| Albumin der Eier (Eiweiss) | 574 |
| Albumin des Bluts | 576 |
| Albumin des Eigelbs (Vitellin) | 577 |
| Globulin (Krystallin) | — |
| Fibrin des Bluts | 578 |
| Fleischfibrin | 579 |
| Caseïn | 580 |
| Pflanzenalbumin | 582 |
| Pflanzenleim | — |
| Pflanzenfibrin | 583 |
| Legumin | — |
| Verwandlung der Blutbilder | 585 |
| Bocksäure syn. mit Hircinsäure, s. d. | |
| Bogbutter und Bogbuttersäure | 599 |
| Boheasäure | — |
| Boletsäure | 600 |
| Boloretin | 601 |
| * Boracit | 602 |

Digitized by Google

| | Seite |
|---|---|
| *Boraxweinstein u. Borsäureweinstein | 602 |
| Borbromid, Bromborsäure | 604 |
| Boronatrocalcit | — |
| *Borsäure, quantitative Bestimmung derselben | — |
| *Borsaure Salze | 607 |
| Borsaures Aethyloxyd | 608 |
| Drittel borsaures Aethyloxyd | 610 |
| Borsaures Ammoniumoxyd | — |
| Borsaures Amyloxyd | 611 |
| Drittel borsaures Amyloxyd | 612 |
| Borsaure Baryterde | — |
| Borsaures Bleioxyd | — |
| Borsaures Kali | 613 |
| Borsaure Kalkerde | — |
| Borsaures Kupferoxydul | 614 |
| Borsaure Magnesia | — |
| Borsaures Methyloxyd | 615 |
| Borsaures Natron | — |
| Borsaures Silberoxyd | 616 |
| Borsaure Strontianerde | — |
| Borstickstoff (Stickstoffbor, Aethogen) | 617 |
| Borneen | 618 |
| Borneo-Camphor, s. d. Art. Camphor von Borneo. | |
| Borneol | 619 |
| Boyle's rauchende Flüssigkeit | — |
| Brasilein | — |
| Brasilin | 620 |
| Braunkohlenöl | — |
| Braunsteinprobe | — |
| Brean s. Icicaharz. | |
| *Brechweinstein | 623 |
| Brenzaconitsäure, syn. mit Itaconsäure, s. d. | |
| Brenzäpfelsäure syn. mit Maleïnsäure, s. d. | |
| Brenzcamphor | 626 |
| Brenzcatechusäure (Brenzcatechin) s. d. Art. Catechin. | |
| Brenzchinasäure s. Chinasäure. | |
| Benzcitronensäure syn. mit Itaconsäure s. d. Art. | |
| Brenzgallussäure, Pyrogallussäure | 627 |
| Verwandlungen d. Brenzgallussäure | 628 |
| Verhalten zu Metalloxyden | — |
| Brenzgallussaure Salze | 629 |
| Brenzgallussaures Bleioxyd | — |
| Saures brenzgallussaures Bleioxyd | — |
| Brenzgallussaure Thonerde | — |
| Brenzharnsäure syn. mit Cyanursäure. | |
| Brenzkomensäure s. Komensäure | |
| Brenzlithofellinsäure syn. mit Pyrolithofellinsäure s. Lithofellinsäure. | |
| Brenzmeconsäure, identisch mit Brenzkomensäure s. d. | |
| Brenzmoringerbsäure | 630 |
| Brenzschleimsäure, brenzliche Schleimsäure, Pyroschleimsäure | 630 |
| Brenzschleimsaure Salze | — |
| Brenzschleimsaures Aethyloxyd | 631 |
| Brenzschleimsaurer Baryt | — |
| Brenzschleimsaures Bleioxyd | — |
| Brenzschleimsaures Silberoxyd | 632 |
| Brenztraubensäure | — |
| Brenztraubensaure Salze | 634 |
| Brenztraubensaures Ammoniak | — |
| Brenztraubensaurer Baryt | — |
| Brenztraubensaure Beryllerde | — |
| Brenztraubensaures Bleioxyd | 635 |
| Brenztraubensaures Eisenoxyd | — |
| Brenztraubensaures Eisenoxydul | — |
| Brenztraubensaures Kali | — |
| Brenztraubensaurer Kalk | — |
| Brenztraubensaures Kobaltoxydul | — |
| Brenztraubensaures Kupferoxyd | — |
| Brenztraubensaures Lithion | 636 |
| Brenztraubensaure Magnesia | — |
| Brenztraubensaures Manganoxydul | — |
| Brenztraubensaures Natron | — |
| Brenztraubensaures Nickeloxydul | — |
| Brenztraubensaures Quecksilberoxyd | — |
| Brenztraubensaures Quecksilberoxydul | — |
| Brenztraubensaures Silberoxyd | — |
| Brenztraubensaurer Strontian | 637 |
| Brenztraubensaure Thonerde | — |
| Brenztraubensaure Thorerde | — |
| Brenztraubensaures Wismuthoxyd | — |
| Brenztraubensaure Yttererde | — |
| Brenztraubensaures Zinkoxyd | — |
| Brenzvogelbeersäure syn. mit Maleïnsäure. | |
| Brenzweinsäure, krystallinische Brenzweinsäure, Pyrotartarsäure | — |
| Brenzweinsäure, wasserfreie | 639 |
| Brenzweinsaure Salze | — |
| Brenzweinsaures Aethyloxyd | 640 |
| Neutrales brenzweinsaures Ammoniak | — |
| Zweifach brenzweinsaures Ammoniak | — |
| Brenzweinsaures Antimonoxyd | — |
| Neutraler brenzweinsaurer Baryt | — |
| Zweifach brenzweinsaurer Baryt | — |
| Fünf-drittel saurer brenzweinsaurer Baryt | 641 |
| Vierfach saure brenzweinsaure Beryllerde | — |
| Neutrales wasserfreies brenzweinsaures Bleioxyd | — |
| Neutrales wasserhaltendes brenzweinsaures Bleioxyd | — |
| Zweifach basisch brenzweinsaures Bleioxyd | — |


Digitized by Google

| | Seite |
|---|---|
| Brenzweinsaures Chromoxyd | 641 |
| Sechsfach saures brenzweinsaures Eisenoxyd | — |
| Neutrales brenzweinsaures Eisenoxyd | 642 |
| Anderthalb basisch brenzweinsaures Eisenoxyd | — |
| Zweifach basisch brenzweinsaures Eisenoxyd | — |
| Neunfach basisch brenzweinsaures Eisenoxyd | — |
| Siebenundzwanzigfach basisch brenzweinsaures Eisenoxyd | — |
| Brenzweinsaures Eisenoxydul | 643 |
| Neutrales brenzweinsaures Kadmiumoxyd | — |
| Neutrales brenzweinsaures Kali | — |
| Zweifach saures brenzweinsaures Kali | — |
| Neutraler brenzweinsaurer Kalk | 644 |
| Sechsfach saurer brenzweinsaurer Kalk | — |
| Brenzweinsaures Kobaltoxydul | — |
| Brenzweinsaures Kobaltoxydul-Ammoniak | — |
| Neutrales brenzweinsaures Kupferoxyd | — |
| Brenzweinsaures Kupferoxydammoniak | 645 |
| Brenzweinsaures Kupferoxydul | — |
| Neutrale brenzweinsaure Magnesia | — |
| Brenzweinsaures Manganoxydul | — |
| Brenzweinsaures Methyloxyd | — |
| Neutrales brenzweinsaures Natron | 646 |
| Zweifach saures brenzweinsaures Natron | — |
| Neutrales brenzweinsaures Nickeloxydul | — |
| Vierfach saures brenzweinsaures Nickeloxydul | — |
| Brenzweinsaures Platinoxyd | — |
| Brenzweinsaures Quecksilberoxyd | — |
| Brenzweinsaures Quecksilberoxydul | — |
| Brenzweinsaures Silberoxyd | — |
| Brenzweinsaures Silberoxydul | 647 |
| Neutraler brenzweinsaurer Strontian | — |
| Zweifach saurer brenzweinsaurer Strontian | — |
| Anderthalb basisch brenzweinsaure Thonerde | — |
| Zweifach basisch brenzweinsaures Uranoxyd | — |
| Zweifach basisch brenzweinsaures Wismuthoxyd | — |
| Neutrales brenzweinsaures Zinkoxyd, wasserfrei | 648 |
| Neutrales brenzweinsaures Zinkoxyd, wasserhaltig | — |
| Zweifach basisch brenzweinsaures Zinkoxyd | — |
| Zweifach basisch brenzweinsaures Zinkoxydul | 648 |
| *Brom | — |
| *Brom, Auffindung und Bestimmung desselben | 649 |
| Quantitative Bestimmung des Broms | 650 |
| Bromaniloïd syn. mit Tribromanilin s. Anilin S. 252. | |
| Bromätherid syn. mit Formylbromid. | |
| Bromäthereïd syn. mit Vinylbromür s. Kohlenwasserstoffe. Bd. IV, S. 558. | |
| Bromchlorkohlenstoff s. Chlorkohlenstoffe, Supplem. | |
| Bromindoptensäure syn. mit Tribromphenylsäure s. d. unter Phenylsäure. | |
| Bromitonsäure s. Citronsäure, Verwandlung durch Brom, Supplement. | |
| *Bromkohlenstoff | 651 |
| Bromorceïd s. Orcin. | |
| Bromotriconsäure, Bromoxaform s. Citronensäure Verwandlung durch Brom, Supplem. | |
| *Bromwasserstoffsäure | 652 |
| *Brucin | — |
| Verwandlungen des Brucins | — |
| *Brucinsalze | 655 |
| Ferridcyanwasserstoff-Brucin | — |
| Ferrocyanwasserstoff-Brucin | 656 |
| Saures Ferrocyanwasserstoff-Brucin | — |
| Phosphorsaures Brucin | — |
| Saures phosphorsaures Brucin | — |
| Phosphorsaures Brucin-Natron | — |
| Pikrotoxinsaures Brucin | — |
| Schwefelcyanwasserstoff-Brucin | 657 |
| Schwefelsaures Brucin | — |
| Saures schwefelsaures Brucin | — |
| Doppelsalze von schwefelsaurem Brucin | — |
| Ueberchlorsaures Brucin | — |
| Ueberjodsaures Brucin | — |
| Weinsaures Brucin | — |
| Brunnensäure | — |
| Bryonin | 658 |
| Bubulin | 659 |
| Buchöl s. Fette, Bd. III, S. 103. | |
| Butteressigsäure | — |
| Butteressigsaure Salze | 660 |
| Butteressigsaurer Baryt | — |
| Butteressigsaures Bleioxyd | — |
| Basisches butteressigsaures Bleioxyd | — |
| Butteressigsaures Kali | — |
| Butteressigsaurer Kalk | — |
| Butteressigsaures Kupferoxyd | 661 |
| Butteressigsaures Natron | — |
| Butteressigsaures Quecksilberoxydul | — |
| Butteressigsaures Silberoxyd | — |

Digitized by Google

| | Seite |
|---|---|
| Butteressigsaures Zinkoxyd | 661 |
| Butterige Säure, Butyralsäure | — |
| *Butterölsäure | — |
| *Buttersäure, Butyrilsäure | — |
| Verwandlungen der Buttersäure | 665 |
| Buttersaure Salze | 667 |
| Buttersaures Aethyloxyd | 668 |
| Buttersaures Ammoniak | — |
| Buttersaurer Baryt | — |
| Buttersaures Bleioxyd | 669 |
| Buttersaures Eisenoxyd | — |
| Buttersaures Kali | — |
| Buttersaurer Kalk | — |
| Buttersaurer Kalk-Baryt | — |
| Buttersaures Kupferoxyd | 670 |
| Buttersaure Magnesia | — |
| Buttersaures Methyloxyd | — |
| Buttersaures Natron | — |
| Buttersaures Quecksilberoxydul | — |
| Buttersaures Silberoxyd | 671 |
| Buttersaurer Strontian | — |
| Buttersaures Zinkoxyd | — |
| Butyl | — |
| Butylamin, syn. mit Valylamin. | |
| Butylen, syn. mit Valylen. | |
| Butyral | — |
| Verwandlungen des Butyrals | 672 |
| Butyraldehyd, Butaldehyd, Butaldid, Butyral | 673 |
| Butyralsäure, syn. mit butterige Säure. | |
| Butyramid | 674 |
| Butyramin, Butyriak, syn. mit Valylamin. | |
| Butyren, syn. mit Valylen (s. d. Art. Bd. IV, S. 570). | |
| Butyrencyanwasserstoff | — |
| *Butyrin, Butterfett | 675 |
| Butyron | 676 |
| Butyronitril | — |
| Butyryl | 677 |
| Butyryloxydhydrat | — |
| Butyrylwasserstoff | — |
| Buxin | — |
| *Cäment | 678 |
| Caffeegerbsäure, syn. mit Chlorogensäure. | |
| Verwandlungen der Caffeegerbsäure | 680 |
| Viridinsäure | — |
| Caffeegerbsaure Salze | 681 |
| Caffeegerbsaures Bleioxyd | — |
| Caffeegerbsaures Caffeïn-Kali | — |
| Caffeegerbsaures Kali | 682 |
| Caffeesäure, aromatische | — |
| *Caffeïn, syn. mit Coffeïn, Theïn, Guaranin. | |
| Verwandlungen des Caffeïns | 683 |
| Chlorcaffeïn | — |
| Amalinsäure | 684 |
| Cholestrophan | — |
| Caffeïnsalze | 685 |
| Salpetersaures Silberoxyd-Caffeïn | — |
| Caffeïngoldchlorid | 685 |
| Caffeïnplatinchlorid | — |
| Caffeïnquecksilberchlorid | — |
| Caffeïnquecksilbercyanid | — |
| Caffeïnpalladiumchlorür | 686 |
| *Caincasäure, Caincabitter oder Caincin | — |
| *Caincasaure Salze | 687 |
| Caincasaures Bleioxyd | — |
| Basisch caincasaures Bleioxyd | — |
| Caincasaurer Kalk | 688 |
| Calain | — |
| Calcium | — |
| Calciumoxyd s. Kalk. | |
| Calciumoxydhydrat s. Kalkhydrat | |
| Calciumsalze | 691 |
| Calciumsulfhydrat | 692 |
| Californin | 693 |
| Callutansäure | — |
| Calluxanthin s. d. Art. Callutansäure. | |
| *Calomel | 694 |
| Calophyllumharz | 696 |
| Camphamat | 697 |
| Camphamid | — |
| Camphaminsäure | — |
| Camphaminsaure Salze | 698 |
| Camphaminsaures Ammoniak | — |
| Camphaminsaures Bleioxyd | — |
| Camphaminsaures Silberoxyd | — |
| Campher s. Camphor. | |
| Camphenoxyd, Camphenhydrat, Campherene s. Camphen. | |
| Camphimid, Camphorimid, Bicamphorimid | 699 |
| Camphin I | — |
| Camphin II. Camphine | — |
| Camphokreosot | 700 |
| Camphol s. Camphor. | |
| Camphomethylsäure s. Camphorsaures Methyloxyd, saures. | |
| *Camphor | — |
| Camphoramid s. Camphamid. | |
| Camphoraminsäure, Camphoramsäure, syn. mit Camphaminsäure. | |
| Camphoranil s. Suppl. S. 215. | |
| Camphoranilidsäure s. Suppl. S. 234. | |
| Camphorbromid s. Camphor. | |
| Camphoresin | 702 |
| Camphorimid s. Camphimid. | |
| Camphoron, Phoron, Camphoryl | — |
| *Camphorsäure, Normal-Camphorat | 703 |
| *Camphorsäure, wasserfreie | — |
| Camphorsaures Ammoniak, saures anomales, ist Camphaminsäure | — |
| Camphorsaures Methyloxyd, saures, Camphomethylsäure | 704 |
| Camphoryl | — |
| Cannabin | — |
| *Caoutschouk | 705 |
| Caoutschouk, vulkanisirter | 709 |
| Capral | 712 |

| | Seite |
|---|---|
| Capramid s. Caprinamid. | |
| Capranon syn. mit Caprylon. | |
| Capransäure syn. mit Caprylsäure. | |
| Caprin, Caprinin oder Caprinfett | 712 |
| Caprinaldehyd | 713 |
| Caprinamid | 714 |
| *Caprinsäure | — |
| Caprinsaure Salze | 715 |
| Caprinsaures Aethyloxyd | — |
| Caprinsaurer Baryt | 716 |
| Caprinsaures Bleioxyd | — |
| Caprinsaurer Kalk | — |
| Caprinsaures Kupferoxyd | — |
| Caprinsaure Magnesia | — |
| Caprinsaures Silberoxyd | — |
| Caprinsaures Kali und Natron | — |
| Caprinylige Säure | — |
| Caprinyloxyd | — |
| Capron, Capronon | 717 |
| Capronitril | — |
| *Capronsäure, Caproinsäure, Capronylsäurehydrat, Normal-Capronat | — |
| *Capronsaure Salze | 719 |
| Capronsaures Aethyloxyd | — |
| Capronsaures Amyloxyd | — |
| Capronsaurer Baryt | 720 |
| Capronsaures Kali | — |
| Capronsaurer Kalk | — |
| Capronsaures Natron | — |
| Capronsaures Silberoxyd | — |
| Capronsaurer Strontian | — |
| Caproyl | — |
| Capryl, Capryloxyd | 721 |
| Caprylalkohol | — |
| Caprylen | 722 |
| Caprylon, Capranon | — |
| Caprylsäure, Capransäure | 723 |
| Caprylsaure Salze | 724 |
| Caprylsaures Aethyloxyd | — |
| Caprylsaurer Baryt | — |
| Caprylsaures Bleioxyd | — |
| Caprylsaures Methyloxyd | — |
| Caprylsaures Silberoxyd | — |
| Carajuru oder Crajuru | 725 |
| Carbamid, Carbanilid s. Anilide. | |
| Carbaminsäure, Carbamidsäure, Carbamid-Kohlensäure | — |
| Carbaminsaure Salze, Urethane | — |
| Carbaminsaures Aethyloxyd | 726 |
| Carbaminsaures Ammoniumoxyd | 727 |
| Carbaminsaures Amyloxyd | — |
| Carbaminsaures Methyloxyd | 728 |
| Carbanilamid s. Anilide. | |
| Carbanilethan, Carbanilmethylan, s. Carbanilidsäure. | |
| Carbanilid s. Anilide. | |
| Carbanilidsäure, Carbanilsäure | — |
| Carbazot | 731 |
| Carboleïn | — |
| Carbolsäure syn. mit Phenylsäure | |
| Carbolschwefelsäure s. Phenyloxydschwefelsäure. | |
| Carbostyril | 732 |
| Carbosulfamid, syn. mit Hydranzotin, s. d. S. 160. | |
| Carbothialdin | 732 |
| Cardamomen | 733 |
| Cardol | — |
| Carmeïn | 735 |
| Carmin, blauer, Indigocarmin, gefällter Indigo | — |
| Carminaphton | — |
| Carminsäure | — |
| Nitrococcussaures Ammoniak | 738 |
| Nitrococcussaurer Baryt | — |
| Nitrococcussaures Kali | — |
| Nitrococcussaures Kupferoxyd | — |
| Nitrococcussaures Silberoxyd | — |
| Carminsaure Salze | — |
| Carminsaures Kupferoxyd | 739 |
| Carmufellinsäure | — |
| Carmufellinsaurer Baryt | — |
| *Carotin | — |
| Carpobalsamum | 740 |
| *Carragheen, Carragheenschleim | — |
| Carthameïn | — |
| *Carthamin, Carthaminsäure | — |
| *Caryophyllin | 742 |
| Cascarillin | — |
| *Caseïn vgl. Blutbilder, Supplem. | |
| *Cassiaöl | 743 |
| *Catechin, Catechusäure | — |
| *Catechugerbsäure | — |
| *Catechusäure, Catechin | — |
| *Cathartin | 744 |
| Cedrin | 745 |
| Cellulose s. Pflanzenfaser. | |
| Cerantsäure | — |
| *Cerin | — |
| Cerinin | 746 |
| Cerinsäure | — |
| *Cerium und Verbindungen | — |
| Cerium, Bestimmung und Trennung desselben von anderen Elementen | 747 |
| Ceroleïn, Kerelain | 748 |
| *Cerosin, Cerosie | 749 |
| Cerosinsäure, Cerosylsäure | — |
| Cerosinyl, Cerosinyloxyd | — |
| Cerotal | — |
| Ceroten | 750 |
| Cerotin, Cerotylalkohol, Cerotyloxydhydrat | — |
| Cerotinsäure, Cerotylsäure | 751 |
| Chlorcerotinsaures Aethyloxyd | 752 |
| Chlorcerotinsaures Natron | — |
| Cerotinsaure Salze | 753 |
| Cerotinsaures Aethyloxyd | — |
| Cerotinsaures Bleioxyd | — |
| Cerotinsaures Cerotyloxyd | — |
| Cerotinsaures Silberoxyd | — |
| Cerotyl s. Cerotin. | |
| Cetin, Cetinsaures Cetyloxyd oder Ketyloxyd, Cetylsaures Cetyloxyd | — |
| Cetinelaën | 754 |
| Cetinsäure | — |

Digitized by Google

| | Seite |
|---|---|
| Cetrarin, Cetrarsäure s. Flechtenbitter. | |
| Cetyl, Ketyl | 754 |
| Cetylaldehyd, Cetylaldid | 755 |
| Cetylamin | — |
| Chlorwasserstoffsaures Tricetylamin | 756 |
| Cetylbromür | — |
| Cetylchlorür | — |
| Cetyljodür | 757 |
| Cetylophenylamin | 758 |
| Cetyloxyd | 759 |
| Cetyloxydhydrat, Aethal | 760 |
| Umwandlungen des Cetyloxydhydrats | — |
| Cetyloxyd-Kali oder -Natron s. Cetyloxydhydrat. | |
| Cetyloxydschwefelsäure | 761 |
| Cetylsäure, Aethalsäure, Cetinsäure | — |
| Cetylsulfhydrat, Cetylsulfhydrür, Cetylmercaptan | — |
| Cetylsulfokohlensäure und cetylsulfokohlensaure Salze | 762 |
| Cetylsulfuret | 763 |
| Chamillenöl s. Kamillenöl. | |
| Chaschisch, Haschisch, Hadschy | — |
| Chelidinsäure | 764 |
| Chelidonsäure | — |
| Chelidonsaures Ammoniak, zweibasisches | 766 |
| Chelidonsaurer Baryt | 767 |
| Chelidonsaures Eisenoxyd | 768 |
| Chelidonsaures Eisenoxydul | — |
| Chelidonsaures Kali | — |
| Chelidonsaurer Kali-Kalk | — |
| Chelidonsaurer Kalk | — |
| Chelidonsaures Kupferoxyd | 769 |
| Chelidonsaure Magnesia | — |
| Chelidonsaures Natron | — |
| Chelidonsaures Silberoxyd | — |
| Chelidonsaurer Silberoxyd-Kalk | 770 |
| Chelidonsaurer Strontian | — |
| Chelidonsaures Zinkoxyd | — |
| Chenocholinsäure | — |
| Chilisalpeter | — |
| * Chinagerbsäure | 771 |
| * Chinarinde | 772 |
| * Chinaroth | 776 |
| * Chinasäure | 777 |
| Chineïtin | 779 |
| Chinidin | — |
| Chinidinsalze | 780 |
| Ameisensaures Chinidin | — |
| Baldriansaures Chinidin | — |
| Buttersaures Chinidin | 781 |
| Chinasaures Chinidin | — |
| Chlorsaures Chinidin | — |
| Chlorwasserstoffsaures Chinidin | — |
| Citronensaures Chinidin | — |
| Essigsaures Chinidin | — |
| Fluorwasserstoffsaures Chinidin | — |
| Hippursaures Chinidin | — |
| Oxalsaures Chinidin | 782 |
| Chinidinplatinchlorid | — |
| Chinidinquecksilberchlorid | 782 |
| Salpetersaures Chinidin | — |
| Schwefelsaures Chinidin | — |
| Unterschwefligsaures Chinidin | — |
| Weinsaures Chinidin | — |
| * Chinin | 783 |
| * Chininsalze | 785 |
| Chlorwasserstoffsaures Chinin | — |
| Chlorwasserstoffsaures Chinin-Platincyanid | — |
| Chlorwasserstoffsaures Chinin-Platincyanür | — |
| Cyanursaures Chinin | — |
| Essigsaures Chinin | — |
| Ferrocyanwasserstoffs. Chinin | — |
| Fluorwasserstoffsaures Chinin | — |
| Harnsaures Chinin | 786 |
| Jodchinin | — |
| Moringerbsaures Chinin | — |
| Oxalsaures Chinin | — |
| Phosphorsaures Chinin | — |
| Chinin-Quecksilberchlorid | — |
| Schwefelsaures Chinin | — |
| Schwefelcyanwasserstoffsaures Chinin | — |
| Schwefelcyanwasserstoffsaures Chinin-Quecksilberchlorid | 787 |
| Schwefelcyanwasserstoffsaures Quecksilbercyanid | — |
| Salpetersaures Chinin | — |
| Ueberchlorsaures Chinin | — |
| Unterschwefligsaures Chinin | — |
| Weinsaures Chinin | — |
| Schwefelsaures Jodchinin | 788 |
| * Chinoidin | — |
| Chinoïlin | 789 |
| * Chinon | — |
| Chinonamid | 790 |
| Chinonsäure | 791 |
| Chinovabitter | — |
| Chinovagerbsäure | — |
| *Chinovasäure | 792 |
| Chinoyl | 794 |
| Chiococcasäure | — |
| Chlor | — |
| Chloracetyloxyd | 795 |
| Chloracetylsäure | — |
| Chloräther | — |
| Chloräthyl | — |
| * Chloral | — |
| Chloraldehyden | 797 |
| Chloralid | — |
| Chloralis | 798 |
| Chlorameisenäther | — |
| Chloranil | — |
| Chloranilamid | 799 |
| *Chlorbenzoëäther s. benzoësaures Aethyloxyd S. 501 | 800 |
| Chlorcarbethamid | — |
| Chlorchinon | 801 |
| Chlorchinon | 802 |
| Chlorhydrochinon | 803 |
| Bichlorchinon | — |
| Bichlorhydrochinon | 804 |


Digitized by Google

Seite
Trichlorchinon . . . . . . . 805
Trichlorhydrochinon . . . . —
Chloranil . . . . . . . . 806
Chlorchromsäure i. e. Chromsaures Chromsuperchlorid . . . . . —
Chlorelaylunterschwefelsäure, syn. mit Chlormethyldithionsäure, s. d. Bd. V, S. 249 . . . . . —
*Chloressigäther s. Essigäther, Bd. II, S. 980, und trichloracetylsaures Aethyloxyd, S. 21 . . —
Chloressigsäuren s. Monochloracetylsäure S. 12 und Trichloracetylsäure S. 20 . . . . . . —
Chlorethose, syn. mit Kohlenchlorid . . . . . . . . —
Chlorformylunterschwefelsäure, syn. mit Bichlormethyldithionsäure, s. d. Bd. V, S. 250 . . . . . —
Chlorhydroanil . . . . . . . —
Unterchlorigsaures Natron . . 807
*Chlorige Säure s. Chlorsäuren . —
*Chlorimetrie . . . . . . . . —
*Chlorindatmit i. e. Trichloranilin, s. d. S. 249 . . . . . . . 809
*Chlorindoptensäure, syn. mit Trichlorphenylsäure, s. Phenylsäure Abkömml. . . . . . . —
Chlorkalk s. Bleichkalk . . . . —
Chlorkohlenoxalsäure syn. mit Trichloracetylsäure, s. d. S. 20. . —
*Chlorkohlenoxyd . . . . . . —
*Chlorkohlenoxyd - Chlorunterschweflige Säure s. schwefligsaures Kohlensuperchlorid unter Chlorkohlenstoffe . . . . . . —
*Chlorkohlensäure . . . . . . —
Chlorkohlensaures Aethyloxyd . 810
Chlorkohlensaures Amyloxyd . —
*Chlorkohlenstoffe . . . . . . —
Kohlenstoffsuperchlorid . . . —
Schwefel-Chlorkohlenstoff. . . 811
Schwefligs. Kohlensuperchlorid —
Schwefligsaures Kohlenchlorid . 812
Kohlenstoffsuperchlorür . . . 813
Brom-Chlorkohlenstoff. . . . 815
Kohlenstoffchlorid . . . . . —
Kohlenstoffchlorür . . . . . 816
Chlorkohlenunterschwefelsäure, syn. mit Trichlormethyldithionsäure s. d. Bd. IV, S. 252 . . . . 817
Chlornaphtalinverbindungen s. Naphtalin ff. . . . . . . . . . —
Chlorochlorsäure s. Chlorsäuren . —
*Chloroxaläther s. oxalsaures Methyloxyd, Verwandlungen durch Chlor . . . . . . . . . —
Chloroxethose syn. mit Trichloracetyloxyd s. d. S. 19. . . . —
Chloroxethosechlorid syn. mit Trichloracetyloxybichlorid S. 17 . —
*Chlorphenessäure, Chlorphenissäure ff. s. Phenylsäure, Abkömml. . . . . . . . . . —
Chlorpikrin s. Phenylsäure (Trichlorphenylsäure) . . . . . 817
*Chlorsäuren . . . . . . . . —
Unterchlorige Säure . . . . . —
Chlorochlorsäure . . . . . . 819
Chlorige Säure . . . . . . . —
Chlorigsaure Salze . . . . . . 821
Chlorigsaurer Baryt. . . . . —
Chlorigsaures Bleioxyd . . . 822
Chlorigsaures Kali . . . . . —
Chlorigsaures Natron . . . . —
Chlorigsaures Silberoxyd . . . —
Chlorigsaurer Strontian . . . —
Unterchlorsäure . . . . . . . —
Chlorsäure . . . . . . . . . 823
Chlorüberchlorsäure . . . . . —
Ueberchlorsäure . . . . . . . 824
Ueberchlorsaure Salze . . . . 826
Ueberchlorsaures Ammoniumoxyd . . . . . . . . —
Ueberchlorsaurer Baryt . . . —
Ueberchlorsaures Bleioxyd . . —
Ueberchlorsaures Cadmiumoxyd 827
Ueberchlorsaures Eisenoxydul . —
Ueberchlorsaures Kali . . . . —
Ueberchlorsaurer Kalk . . . . —
Ueberchlorsaures Kupferoxyd . —
Ueberchlorsaures Manganoxydul —
Ueberchlorsaures Natron . . . —
Ueberchlorsaures Quecksilberoxydul . . . . . . . . —
Ueberchlorsaures Quecksilberoxyd . . . . . . . . —
Ueberchlorsaures Silberoxyd . —
Ueberchlorsaures Zinkoxyd . . 828
Chlorsalpetrige Säure s. Königswasser . . . . . . . . —
*Chlorschwefel . . . . . . . —
Chlorüberchlorsäure s. Chlorsäuren —
Chloruntersalpetersäure s. Königswasser . . . . . . . . —
Chlorunterschwefelsäure s. Chlorschwefel . . . . . . . . —
*Chlorwasserstoffsäure . . . . . 829
Cholacrol . . . . . . . . . 831
Cholalsäure . . . . . . . . 832
Cholalsaure Salze . . . . . . 834
Cholalsaures Ammoniak . . . —
Cholalsaurer Baryt . . . . . —
Cholalsaures Kali . . . . . . —
Cholalsaurer Kalk . . . . . —
Cholalsaures Natron . . . . —
Cholalsaures Silberoxyd . . . —
*Choleinsäure s. Galle, Bd. III, S. 244 . . . . . . . . . 835
Cholesterilin . . . . . . . . —
*Cholesterin, Cholestearin, Cholsterin . . . . . . . . . —
Zersetzungsproducte des Cholesterins . . . . . . . . 836
*Cholesterinsäure . . . . . . 840
Cholesterinsaure Salze. . . . . 841
Cholesterinsaures Silberoxyd . —
Cholesterone . . . . . . . . —

Digitized by Google

| | Seite |
|---|---|
| Cholestrophan | 841 |
| *Cholinsäure | — |
| Choloidansäure | 842 |
| *Choloidinsäure | — |
| Verwandlungen der Choloidinsäure | — |
| Choloidinsaure Salze | 845 |
| Choloidinsaurer Baryt | 846 |
| Choloidinsaures Bleioxyd | — |
| Cholonsäure | — |
| Cholsäure | — |
| *Chrom | 847 |
| *Chrom, Bestimmung desselben und Trennung von anderen Metallen | 848 |
| *Chromchloride | 851 |
| Chromcitronensäure | — |
| *Chromeisenstein | — |
| *Chromerze | 852 |
| Chromglimmer | — |
| Chromoxalsäure | — |
| *Chromoxyd | 853 |
| Chromoxyd-Kalk | 854 |
| Chromoxydul | — |
| Chromoxydulsalze | — |
| *Chromsäure | 855 |
| *Chromsaure Salze | 856 |
| Chromsaures Ammoniak-Quecksilberchlorid | — |
| Chromsaures Cadmiumoxyd, basisches | — |
| *Chromsaures Chromoxyd | 857 |
| Chromsaures Chromsuperjodid | — |
| *Chromsaures Kali | — |
| Dreifach-chromsaures Kali | — |
| Chromsaure Kali-Kalkerde | — |
| Chromsaure Kali-Talkerde | — |
| Chromsaures Kali-Quecksilberchlorid, saures | — |
| Chromsaures Kali-Quecksilberchlorid, neutrales | — |
| Chromsaures Kali-Quecksilbercyanid | — |
| Chromsaures Kupferoxyd, basisches | 858 |
| Chromsaures Kupferoxyd-Ammoniak | — |
| Chromsaures Kupferoxyd-Kali | — |
| Chromsaures Manganoxyd | — |
| Chromsaures Nickeloxyd-Ammoniak | — |
| Chromsaures Quecksilberoxydul, neutrales | — |
| Chromsaures Silberoxyd-Quecksilbercyanid | — |
| Chromsaure Thonerde | — |
| Chromsaures Zinkoxyd, basisches | 859 |
| Chromsaures Zinkoxyd-Ammoniak | — |
| Chromschleimsäure | — |
| Chromsubsulfid | — |
| Chryjodin | — |
| Chryjod-Amid | — |
| Chryjod-Ammoniumoxyd | 859 |
| Chrysammasäure | — |
| Chrysammelid, Chrysammalid | — |
| Chrysammid | 860 |
| Chrysamminamid | — |
| Chrysamminsäure | — |
| Chrysamminsaure Salze | 864 |
| Chrysamminsaurer Baryt | — |
| Chrysamminsaures Bleioxyd | — |
| Chrysamminsaures Kali | 865 |
| Chrysamminsaurer Kalk | — |
| Chrysamminsaures Kupferoxyd | — |
| Chrysamminsaure Magnesia | — |
| Chrysamminsaures Manganoxydul | — |
| Chrysamminsaures Natron | — |
| Chrysanilsäure | — |
| Chrysanisylsäure, Chrysanisinsäure, Chrysanissäure | 867 |
| Chrysanisylsaure Salze | — |
| Chrysanisylsaures Aethyloxyd | — |
| Chrysanisylsaures Ammoniak | 868 |
| Chrysanisylsaures Silberoxyd | — |
| Chrysatrinsäure | — |
| Chrysindin | — |
| Chrysindin-Amid | — |
| Chrysindin-Ammoniumoxyd | — |
| Chrysoharmin syn. mit Nitroharmalin, s. d. Bd. III, S. 776 | — |
| Chrysoidin | — |
| Chrysolepinsäure | — |
| Chrysophansäure | 869 |
| Chrysoretin | 870 |
| Cinchonetin | 871 |
| *Cinchonin | — |
| Substitutionsproducte des Cinchonins | 872 |
| Chlorcinchonin | — |
| Chlorwasserstoffsaures Chlorcinchonin | — |
| Chlorwasserstoffsaures Chlorcinchonin-Platinchlorid | — |
| Bromwasserstoffsaures Chlorcinchonin | 873 |
| Bromcinchonin | — |
| Chlorwasserstoffsaures Bromcinchonin | — |
| Anderthalb Bromcinchonin | — |
| Chlorwasserstoffsaures Anderthalb-Bromcinchonin | — |
| Chlorbromwasserstoffsaures Anderthalb-Bromcinchonin | — |
| Zweifach-Bromcinchonin | 874 |
| *Cinchoninsalze | — |
| Chlorwasserstoffsaures Cinchonin, saures | — |
| Chromsaures Cinchonin | — |
| Cyanursaures Cinchonin | — |
| Ferrocyanwasserstoffsaures Cinchonin | — |
| Ferridcyanwasserstoffsaures Cinchonin | 875 |
| Fluorwasserstoffsaures Cinchonin | — |


Digitized by Google

| | Seite |
|---|---|
| Harnsaures Cinchonin | 875 |
| Hippursaures Cinchonin | — |
| Oxalursaures Cinchonin | — |
| Schwefelblausaures Cinchonin | — |
| Ueberchlorsaures Cinchonin | — |
| Unterschwefligsaures Cinchonin | 876 |
| Weinsaures Cinchonin | — |
| Cinchonin-Quecksilberchlorid | — |
| Cinchotin | — |
| Cinchovatin syn. mit Cinchovin | — |
| Cinnameïn | 877 |
| *Cinnamol I. | — |
| Cinnamol II. | — |
| *Cinnamylchlorür | 878 |
| Cinnamylcyanür | — |
| Cinnamylhydramid | — |
| Cinnamylhydrür, syn. Cinnamol | — |
| Cinnamyljodür | — |
| Cinnamylsäure | 879 |
| Verwandlungen der Cinnamylsäure | — |
| Substitutionsproducte der Cinnamylsäure | 882 |
| Nitrocinnamylsäure | — |
| Nitrozimmtsäure, Zimmtsalpetersäure | — |
| Nitrocinnamylsaure Salze | 883 |
| Nitrocinnamylsaures Aethyloxyd | — |
| Nitrocinnamylsaures Silberoxyd | 884 |
| Sulfocinnamylsäure | — |
| Sulfozimmtsäure, Sulfozimmtschwefelsäure, Zimmtschwefelsäure, Zimmtunterschwefelsäure | — |
| Sulfocinnamylsaure Salze | 885 |
| Sulfocinnamylsaurer Baryt | — |
| Sulfocinnamylsaures Kali | — |
| Sulfocinnamylsaures Silberoxyd | — |
| Cinnamylsaure Salze | 886 |
| Cinnamylsaures Aethyloxyd | — |
| Cinnamylsaures Methyloxyd | — |
| Cinnamylsaures Antimonoxyd-Kali | — |
| Cinnanilid s. Anilide d. Supplem. S. 226 | — |
| Citraconaminsäure s. Citraconimid | — |
| Citraconanil | — |
| Citraconanilsäure s. Citraconanil | 889 |
| Citracondinitranil | — |
| Citraconimid | — |
| Citraconjodanil | 890 |
| Citraconsäure | — |
| Verwandlungen der Citraconsäure | 891 |
| Bromotriconsaures Aethyloxyd | — |
| Bromotriconsaures Ammoniak | 892 |
| Bromotriconsaures Silberoxyd | — |
| Citraconsaure Salze | 894 |
| Saures citraconsaures Ammoniak | — |
| Citraconsaures Anilin | — |
| Citraconsaures Jodanilin | — |
| Citraconsaures Aethylanilin | — |
| Citraconsaurer Baryt | — |
| Citraconsaures Bleioxyd, saures | — |
| Citraconsaures Silberoxyd, saures | 895 |
| Citren | 895 |
| Citrilen | — |
| Citrobianil | — |
| Citrobianilidsaures Anilin | 896 |
| Citrobianilidsaurer Baryt | — |
| Citrobianilidsaures Silberoxyd | — |
| Citrobianilsäure, Citrobianilidsäure s. Citrobianil | — |
| Citrocerinsäure | — |
| Citrolsäure | — |
| Citromonanilsäure s. bei Citronens. Anilin | — |
| Citronamid s. bei Citronsaurem Aethyloxyd | — |
| Citronanilid | — |
| Citronsäure. Citronensäure | 897 |
| Verwandlungen der Citronsäure | 898 |
| Citronsaure Salze | 902 |
| Citronsaures Aethyloxyd | — |
| Citronsaures Ammoniak | — |
| Citronsaures Anilin | 903 |
| Einbasisches citromonanilsaures Anilin | — |
| Einbasisch citromonanylsaures Silberoxyd | — |
| Zweibasische Citromonanilsäure | — |
| Zweibasisch citromonanilsaures Silberoxyd | — |
| Citronsaurer Baryt | 904 |
| Einbasisch citronsaurer Baryt | — |
| Citronsaures Bleioxyd | — |
| Citronsaures Bleioxyd-Ammoniak | — |
| Citronsaures Eisenoxyd | — |
| Citronsaures Eisenoxydul | 905 |
| Citronsaures Kali | — |
| Citronsaures Kali-Ammoniak | — |
| Citronsaurer Kalk | — |
| Citronsaures Kobaltoxydul | 906 |
| Citronsaures Kupferoxyd | — |
| Citronsaure Magnesia | — |
| Citronsaures Methyloxyd | 907 |
| Citronsaures Manganoxydul | — |
| Citronsaures Natron | — |
| Citronsaures Natron-Ammoniak | — |
| Citronsaures Natron-Kali | — |
| Citronsaures Natron-Manganoxydul | — |
| Citronsaures Nickeloxydul | 908 |
| Citronsaures Quecksilberoxyd | — |
| Citronsaures Quecksilberoxydul | — |
| Citronsaures Silberoxydul | — |
| Citronsaurer Strontian | — |
| Citronsaures Zinkoxyd | 909 |
| Citronsaures Zinkoxyd-Natron | — |
| Clovorubrin | — |
| Cnicin | — |
| Coccin | 910 |
| Coccinsalpetersäure | — |
| Coccinsäure | — |
| Coccussäure | — |
| Cochenille | — |
| Cocinon | 912 |
| Cocinsäure | — |
| Cocinsaures Aethyloxyd | — |



Digitized by Google

| | Seite |
|---|---|
| Cocinsaures Silberoxyd | 913 |
| *Codeïn | — |
| Verwandlungen des Codeïns | 914 |
| Substitutionsproducte des Codeïns | 915 |
| Nitrocodeïn | — |
| Chlorwasserstoffsaures Nitrocodeïn | — |
| Oxalsaures Nitrocodeïn | — |
| Schwefelsaures Nitrocodeïn | — |
| Nitrocodeïnplatinchlorid | — |
| Bromcodeïn | — |
| Bromwasserstoffsaures Bromcodeïn | 917 |
| Chlorwasserstoffsaures Bromcodeïn | — |
| Bromcodeïnplatinchlorid | — |
| Tribromcodeïn | — |
| Bromwasserstoffsaures Tribromcodeïn | — |
| Chlorwasserstoffsaures Tribromcodeïn | 918 |
| Tribromcodeïnplatinchlorid | — |
| Chlorcodeïn | — |
| Chlorwasserstoffsaures Chlorcodeïn | — |
| Schwefelsaures Chlorcodeïn | — |
| Chlorcodeïnplatinchlorid | — |
| Codeïnsalze | 919 |
| Chlorwasserstoffsaures Codeïn | — |
| Jodwasserstoffsaures Codeïn | — |
| Oxalsaures Codeïn | — |
| Phosphorsaures Codeïn | — |
| Salpetersaures Codeïn | — |
| Schwefelcyanwasserstoffsaures Codeïn | — |
| Schwefelsaures Codeïn | 920 |
| Ueberchlorsaures Codeïn | — |
| Codeïnplatinchlorid | — |
| Collodium | — |
| Colocynthin | 921 |
| Columbin | — |
| Columbosäure | 922 |
| Coniin | — |
| Copalin | 925 |
| Copula, Paarling s. gepaarte Verbindungen Bd. III, S. 439 | — |
| Corianderöl | — |
| Cornovin | — |
| Corydalin | 926 |
| Cotarnin | 927 |
| Cotarninsalze | 928 |
| Chlorwasserstoffsaures Cotarnin | — |
| Cotarningoldchlorid | — |
| Cotarninplatinchlorid | — |
| Cotarninquecksilberchlorid | — |
| Coumarin. Cumarin. Coumarylige Säure | — |
| Verwandlungen des Coumarins | — |
| Coumarinsäure | 932 |
| Coumarylige Säure syn. mit Coumarin | — |
| Cratägin | — |
| Crodonium | — |
| *Crotonin | — |
| Crotonöl s. Fette Bd. III, S. 99 | 932 |
| *Cubebin | — |
| Cumanilid | — |
| Cumarin s. Coumarin | — |
| *Cumen | — |
| Cumidin | 933 |
| Abkömmlinge des Cumidins | 934 |
| Nitrocumidin | — |
| Chlorwasserstoffsaures Nitrocumidin | 935 |
| Schwefelsaures Nitrocumidin | - |
| Cumidinsalze | — |
| Chlorwasserstoffsaures Cumidin | — |
| Salpetersaures Cumidin | 936 |
| Schwefelsaures Cumidin | — |
| Cumin s. Cumen | — |
| Cuminamid | — |
| Cuminocyminsäure | 937 |
| *Cuminol | — |
| Verwandlungen des Cuminols | — |
| Chlorcuminol | — |
| Cuminol-Kalium | — |
| *Cuminsäure | 939 |
| Cuminsäurehydrat | — |
| Wasserfreie Cuminsäure | 940 |
| Cuminsäure-Benzoësäure | — |
| Cuminsäure-Essigsäure | 941 |
| Cumol syn. mit Cumen | — |
| Cumonitril | — |
| *Cumyl | — |
| Cumylchlorid s. Cuminsäure | 942 |
| Cyamelursäure | — |
| Cyamelursaure Salze | 943 |
| Cyamelursaures Ammoniak | — |
| Cyamelursaurer Baryt | — |
| Cyamelursaures Eisenoxyd | — |
| Cyamelursaures Kali | — |
| Cyamelursaures Kupferoxyd | — |
| Cyamelursaures Natron | — |
| Cyamelursaures Silberoxyd | — |
| *Cyan | 944 |
| *Cyan, quantitative Bestimmung | — |
| Cyanäthyl s. S. 72 | 945 |
| *Cyanamid | — |
| Cyanäthylamid | 946 |
| Cyanamylamid | — |
| Cyanbibromid | — |
| Cyanbromid-Ammoniak | — |
| *Cyanchlorid | — |
| Cyanchlorid-Aethyloxyd | 948 |
| Cyanchlorid-Antimonchlorid | — |
| Cyanchlorid-Cyanwasserstoff | — |
| Cyanchlorid-Eisenchlorid | — |
| Cyanchlorid-Methyloxyd | — |
| Cyancumidin s. Cumidin | — |
| Cyanjodid-Ammoniak | 949 |
| Cyanomethylamid | — |
| Cyanoxydhydrat | — |
| Cyanoxysulfid | — |
| *Cyansaure Salze | — |
| Cyansaures Aethyloxyd | — |
| Cyansaures Aethyloxyd-Ammoniak | 950 |
| Cyansaures Amyloxyd | — |


Digitized by Google

| | Seite |
|---|---|
| Cyansaures Amyloxyd-Ammoniak | 950 |
| *Cyansaures Kali | — |
| Cyansaures Methyloxyd | — |
| Cyansaures Methyloxyd-Ammoniak | — |
| Cyansäure-Chlorwasserstoffsäure | — |
| Cyantoluidin s. Toluidin | 951 |
| *Cyanursäure | — |
| Cyanursaures Aethyloxyd | — |
| Cyanursaures Amyloxyd | 952 |
| Cyanursaures Chinin | — |
| Cyanursaures Cinchonin | — |
| Cyanursaures Kupferoxyd-Ammoniak | — |
| Cyanursaures Methyloxyd | 952 |
| Cyanursaures Morphin | 953 |
| Cyanursaures Silberoxyd-Ammoniak | — |
| Cyanursaures Silberoxyd-Kali | — |
| *Cyanwasserstoffsäure | — |
| *Cyanwasserstoffsäure, Entdeckung und Bestimmung derselben | 954 |
| *Cymen | — |
| Cymin s. Cymen | 955 |
| *Cymenschwefelsäure | — |
| Cyminsäure | — |
| Cymol s. Cymen | — |

## Berichtigung.

Seite 819, Zeile 13 von unten, statt Chlorüberchlorsäure lies Chlorochlorsäure.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Handwörterbuch der reinen und angewandten chemie
supp.

M167596
QD5
H35
supp.

THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google